



**Universidad Nacional Mayor de San Marcos**

**Universidad del Perú. Decana de América**

Dirección General de Estudios de Posgrado  
Facultad de Química e Ingeniería Química  
Unidad de Posgrado

**Fraccionamiento al vacío de aceites esenciales:  
Separación de limoneno**

**TESIS**

Para optar el Grado Académico de Magíster en Ingeniería  
Química

**AUTOR**

Manuel José JIMÉNEZ ESCOBEDO

**ASESOR**

Dr. Rubén Alfredo PALOMINO INFANTE

Lima, Perú

2019



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

## Referencia bibliográfica

---

Jimenez, M. (2019). *Fraccionamiento al vacío de aceites esenciales: Separación de limoneno*. Tesis para optar grado de Magíster en Ingeniería Química. Unidad de Posgrado, Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

---

## HOJA DE METADATOS COMPLEMENTARIOS

**Código ORCID del Autor:**

0000-0002-6042-2358

**Código ORCID del Asesor:**

0000-0002-6453-586X

**DNI del autor:**

32793485

**Grupo de Investigación:**

Centro de Investigación y Desarrollo de Tecnología - CIDET

**Institución que financia parcial o totalmente la investigación:**

Autofinanciado

**Ubicación Geográfica donde se desarrolló la Investigación.** Debe incluir localidades y coordenadas geográficas:

**Lima.-** Latitud: - 12.0431805 (S 12°2'35.45");

Longitud: - 77.0282364 (O 77°1'41.66")

**Huacho:** Latitud: - 11.1072 (S 11°6'26");

Longitud: - 77.6103 (O 77°36'37")

**Chimbote:** Latitud: - 9.0852804 (S 9°5'7");

Longitud: - 78.578331 (O 78°34'42")

**Año o rango de años que la investigación abarcó:**

2008 – 2009 → Formulación y Registro del Plan de Tesis

2014 – 2015 → Trámites administrativo para reactualización

2015 – 2018 → Trabajo experimental y Redacción de Informe

2018 – 2019 → Revisión de Borrador y Sustentación de Tesis





**Universidad Nacional Mayor de San Marcos**  
Universidad del Perú. Decana de América  
**FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA**  
**VICEDECANATO DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**  
Calle Germán Amezaga N° 375 - Ciudad Universitaria, Teléfono 619-7000 anexo 1204 - Lima 1 - Perú  
"Año del Diálogo y la Reconciliación Nacional"  
"AÑO DE LA LUCHA CONTRA LA CORRUPCIÓN E IMPUNIDAD"

**UNIDAD DE POSGRADO**  
**ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS DE**  
**GRADO ACADÉMICO DE MAGISTER**

A los cinco días del mes de septiembre del año dos mil diecinueve, a las 18:00 horas en el auditorio Gastón Pons Muzzo de la Facultad de Química e Ingeniería Química, se reunió el Jurado de Tesis presidido por el Mg. Manuel E. Otiniano Cáceres, el Dr. Alejandro Suarez Alvites, el Mg. Julio Javier Armijo Carranza, el Mg. Eder C. Vicuña Galindo y el Dr. Rubén A. Palomino Infante, para calificar la sustentación de la tesis titulada: **"FRACCIONAMIENTO AL VACÍO DE ACEITES ESENCIALES: Separación de limoneno"**, presentado por el Ing. Manuel José Jimenez Escobedo, para optar el Grado Académico de Magister en Ingeniería Química.

Hecha la exposición y absueltas las preguntas formuladas por el jurado, éste acordó la siguiente calificación de acuerdo a lo establecido por el Art. 61 del Reglamento General de Estudios de Posgrado, aprobado por R.R. N° 05360-R-18 del 03 de setiembre del 2018:

*DIECISEIS (16)*

Habiendo sido aprobada la sustentación de la tesis, el Jurado recomendó que la Facultad proponga que se le otorgue el Grado Académico de Magister en Ingeniería Química, al **Ing. Manuel José Jimenez Escobedo**.

El acto académico de sustentación concluyó a las: 20:00 horas.

*[Firma]*  
Mg. Julio J. Armijo Carranza  
Miembro

*[Firma]*  
Mg. Eder C. Vicuña Galindo.  
Miembro

*[Firma]*  
Dr. Rubén A. Palomino Infante  
Asesor

*[Firma]*  
Dr. Alejandro Suarez Alvites  
Miembro

*[Firma]*  
Mg. Manuel E. Otiniano Cáceres.  
Presidente

# *Dedicatoria*

*A Dios, quien nos concede el privilegio de la vida y nos da la fortaleza necesaria para lograr nuestras metas a lo largo de nuestras vidas, y por regalarme una familia maravillosa.*

*A la memoria de mi madre, ¡... como testimonio de eterna gratitud ...!!!  
de quien siempre tengo presente su fortaleza y tenacidad para superar momentos difíciles y salir adelante, un ejemplo de sacrificio, y quien espiritualmente siempre me acompaña en el camino de la vida terrenal.*

*A Débora, Geraldine y Nicole; mi maravilloso núcleo familiar, por creer y confiar siempre en mí, por su amor, paciencia, comprensión y motivación. Apoyando siempre en todas las decisiones que he tomado en mi vida y que siempre están conmigo en todo momento.*

*A la familia Lam Robles; por el apoyo incondicional recibido para mi formación profesional de pregrado, brindándome afecto y calor familiar. Además, inculcando valores, respeto, y el saber apreciar y valorar el fruto de nuestro trabajo.*

*A mis maestros del ayer; por haber inculcado en mi persona un sentido de seriedad, responsabilidad y rigor académico, sin los cuales no podría tener una sólida formación personal y profesional.*

*A todas las personas, que creen y confían en mí.*

---

# AGRADECIMIENTOS

---

*Al finalizar el desarrollo de un trabajo de tesis, tan arduo y lleno de dificultades, es inevitable y oportuno reconocer que hubiese sido imposible terminarlo sin la participación institucional y de personas que han colaborado y facilitado las cosas para que este trabajo llegue a un feliz término.*

*A la UNMSM, mi Alma Mater, donde tuve el honor de estudiar y lograr una formación profesional, de pregrado y posgrado, sólida en conocimientos y valores.*

*A la Universidad Nacional del Santa, de mi natal Chimbote, donde tuve la oportunidad de iniciarme profesionalmente en la docencia Universitaria, fueron ocho años de gratos recuerdos.*

*A la UNJFSC, la casa de Sánchez Carrión, donde actualmente ejerzo la docencia, transmitiendo conocimientos y experiencias a las nuevas generaciones de ingenieros químicos de la Facultad de Ingeniería Química y Metalúrgica; especialmente a sus autoridades por las facilidades brindadas..*

*Al CONCYTEC, por permitir acceder a través de su plataforma institucional a las diversas bases de datos, como investigador DINA, y recopilar información científica necesaria para el trabajo.*

*Al Dr. Alfredo Palomino I., asesor de tesis, profesor y amigo, por su tiempo y dedicación, agradezco sus consejos y sugerencias, donde su motivación y persistencia ha sido fundamental para desarrollar y concluir el presente trabajo de tesis.*

*Al Mag. Javier Armijo C., Mag. Manuel Otiniano R., y, Mag. Eder Vicuña G., jurados informantes y Jurado Evaluador, respectivamente, por las valiosas e importantes observaciones y sugerencias para mejorar el contenido del trabajo.*

*A mis colegas y amigos, pasados y presentes, que han vivido el día a día cada una de mis experiencias de vida, en particular a Gilmer Luján y Arturo Hidalgo en la UNS; Luis Peralta, Luis Gonzáles y Moisés Armas en la UNJFSC; y especialmente a Benito Valladolid, Benito Lizárraga, Carlos Chuquilín y José Orbegoso, por alentar constantemente y estar siempre pendientes de los avances del estudio.*

*A mis exalumnos, y actuales colegas, egresados de la UNJFSC: Deyvi Parientes, Edgar Jamanca, Leonardo Gomero, José Natividad, Yovana Lázaro y Jerson Mendoza, por su apoyo en las diferentes etapas del trabajo experimental, edición y revisión de manuscritos y de los cálculos.*

---

# ÍNDICE GENERAL

---

<b>DEDICATORIA .....</b>	<b>ii</b>
<b>AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>iii</b>
<b>ÍNDICE GENERAL .....</b>	<b>iv</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>ix</b>
<b>LISTA DE TABLAS .....</b>	<b>xii</b>
<b>GLOSARIO .....</b>	<b>xv</b>
<b>NOMENCLATURA .....</b>	<b>xviii</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>xxi</b>
<b>Capítulo 1: INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 SITUACIÓN PROBLEMÁTICA .....</b>	<b>2</b>
<b>1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2.1 Problema general .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2.2 Problemas específicos .....</b>	<b>3</b>
<b>1.3 JUSTIFICACIÓN TEÓRICA .....</b>	<b>3</b>
<b>1.4 JUSTIFICACIÓN TÉCNICA .....</b>	<b>4</b>
<b>1.5 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>5</b>
<b>1.5.1 Objetivo General .....</b>	<b>5</b>
<b>1.5.2 Objetivos Específicos .....</b>	<b>5</b>
<b>Capítulo 2: MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1 MARCO EPISTEMOLÓGICO DE LA INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>6</b>
<b>2.2 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>8</b>
<b>2.2.1 Revisión de la literatura internacional .....</b>	<b>8</b>
<b>2.2.2 Estudios realizados en el país .....</b>	<b>25</b>

<b>2.3 BASES TEÓRICAS .....</b>	<b>27</b>
<b>2.3.1 La materia prima vegetal: la naranja .....</b>	<b>27</b>
2.3.1.1 Aspectos generales .....	28
2.3.1.2 Taxonomía .....	28
2.3.1.3 Morfología .....	29
2.3.1.4 Valoración nutricional .....	30
2.3.1.5 La producción de naranjas .....	31
2.3.1.6 Perspectivas de industrialización de los residuos de la naranja ....	35
<b>2.3.2 Los aceites esenciales .....</b>	<b>37</b>
2.3.2.1 Conceptos básicos .....	37
2.3.2.2 Clasificación de los aceites esenciales .....	38
2.3.2.3 Propiedades físicas de los aceites esenciales .....	39
2.3.2.4 Composición química de los aceites esenciales .....	39
2.3.2.5 Principales aplicaciones de los aceites esenciales .....	42
2.3.2.6 Tecnologías para la obtención de aceites esenciales .....	43
<b>2.3.3 El aceite esencial de la cáscara de naranja .....</b>	<b>52</b>
2.3.3.1 Aspectos teóricos .....	52
2.3.3.2 Composición química del aceite esencial de naranja .....	53
2.3.3.3 El Limoneno .....	55
2.3.3.4 Principales aplicaciones del limoneno .....	56
2.3.3.5 La desterpenación del aceite esencial de naranja .....	60
<b>2.3.4 La Termodinámica del equilibrio Líquido-Vapor .....</b>	<b>65</b>
2.3.4.1 Modelos para estimar los coeficientes de actividad .....	66
2.3.4.2 Modelos para estimar el coeficiente de fugacidad .....	71
2.3.4.3 Determinación de la relación de equilibrio Líquido-Vapor .....	72
<b>Capítulo 3: MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>74</b>
<b>3.1 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>74</b>
<b>3.1.1 Tipo de estudio .....</b>	<b>74</b>
<b>3.1.2 Alcances y limitaciones de la investigación .....</b>	<b>74</b>
3.1.2.1 Alcances .....	74
3.1.2.2 Limitaciones .....	75
<b>3.1.3 Hipótesis .....</b>	<b>75</b>
3.1.3.1 Hipótesis general .....	75
3.1.3.2 Hipótesis específicas .....	76

3.1.4	Población y muestra .....	76
3.1.5	Variables de la investigación .....	76
3.1.6	Diseño experimental .....	77
3.1.6.1	Factores y dominio experimental .....	77
3.1.6.2	Diseño factorial codificado .....	77
3.1.7	Recolección de datos .....	78
3.1.8	Análisis e interpretación de datos .....	79
3.2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	79
3.2.1	Materiales y reactivos .....	79
3.2.2	Equipos y complementos varios .....	80
3.2.3	La adquisición y registro de datos experimentales .....	80
3.2.4	El procedimiento experimental para la destilación fraccionada .....	82
3.2.5	Identificación cualitativa y cuantitativa de productos obtenidos .....	86
3.3	METODOLOGÍA EN EL MODELADO MATEMÁTICO Y LA SIMULACIÓN .....	87
3.3.1	Modelos y correlaciones en el fraccionamiento del aceite esencial ...	88
3.3.1.1	Determinación de los coeficientes cinéticos en la condensación .....	88
3.3.1.2	Determinación de la energía de activación en la condensación...	89
3.3.1.3	Evaluación de las condiciones de saturación .....	90
3.3.1.4	Evaluación predictiva del equilibrio líquido-vapor (VLE) .....	92
3.3.2	Modelos predictivos para las propiedades fisicoquímicas .....	94
3.3.3	Modelos en la extracción del aceite esencial .....	95
3.3.3.1	Concentración másica del aceite esencial .....	95
3.3.3.2	Evaluación de rendimientos .....	96
3.3.3.3	Determinación de coeficientes cinéticos en el aislamiento .....	97
3.3.3.4	Determinación de la energía de activación .....	98
3.3.3.5	Determinación de la entalpía de adsorción .....	99
3.3.3.6	Determinación de la entalpía de vaporización .....	100
<b>Capítulo 4: RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN .....</b>		<b>101</b>
4.1	PRESENTACIÓN E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS .....	102
4.1.1	Caracterización micrográfica de la matriz vegetal .....	102
		103

<b>4.1.2</b>	<b>Resultados en la extracción del aceite esencial .....</b>	<b>103</b>
4.1.2.1	Parámetros cinéticos, energéticos y correlaciones características .....	105
4.1.2.2	Caracterización organoléptica del aceite esencial de naranja .....	106
4.1.2.3	Caracterización fisicoquímica del aceite esencial de naranja .....	106
4.1.2.4	Caracterización química del aceite esencial de naranja .....	108
<b>4.1.3</b>	<b>Resultados en el fraccionamiento del aceite esencial .....</b>	<b>111</b>
4.1.3.1	Parámetros operacionales de la destilación fraccionada .....	111
4.1.3.2	Caracterización organoléptica del limoneno .....	114
4.1.3.3	Caracterización fisicoquímica del limoneno .....	114
4.1.3.4	Caracterización química del limoneno .....	115
4.1.3.5	Parámetros cinéticos en la condensación del aceite fraccionado...	119
4.1.3.6	Parámetros correlacionados para el Índice de refracción .....	126
4.1.3.7	Parámetros termodinámicos de saturación .....	130
4.1.3.8	Parámetros termodinámicos del equilibrio líquido-vapor .....	137
<b>4.2</b>	<b>PRUEBAS DE HIPÓTESIS .....</b>	<b>143</b>
4.2.1	De la hipótesis conceptual general .....	143
4.2.2	De las hipótesis conceptuales específicas .....	143
<b>4.3</b>	<b>ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>145</b>
4.3.1	Del fraccionamiento a vacío del aceite esencial .....	145
4.3.2	De la extracción del aceite esencial .....	148
	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>150</b>
	<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>153</b>
	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>154</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>166</b>
<b>A.1</b>	<b>INFORMACIÓN DE GESTIÓN COMPLEMENTARIA .....</b>	<b>167</b>
A.1.1	Del servicio del Análisis Instrumental GC-MS .....	167
A.1.2	Matriz de consistencia .....	169
<b>A.2</b>	<b>PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS, QUÍMICAS y TERMODINÁMICAS .....</b>	<b>170</b>
A.2.1.	Propiedades críticas y fisicoquímicas .....	170
A.2.2.	Estructura molecular de principales componentes del aceite esencial de cáscaras de naranja ( <i>Citrus sinensis</i> O.) .....	172
A.2.3.	Propiedades termodinámicas del agua y principales componentes del aceite esencial de cáscaras de naranja ( <i>Citrus sinensis</i> O.).....	173

<b>A.3 EJEMPLO DE CÁLCULOS</b>	<b>174</b>
A.3.1 Cálculos de la presión de vapor .....	174
A.3.2 Cálculos estadísticos .....	177
<b>A.4 LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE CÁSCARAS DE NARANJA</b>	<b>180</b>
A.4.1 La matriz vegetal .....	180
A.4.2 Procedimiento experimental para obtención de aceite esencial .....	182
A.4.3 Tratamiento de la materia prima .....	182
A.4.4 Extracción de aceite esencial con equipo Soxhlet .....	183
A.4.5 Hidroextracción de aceite esencial por flujo continuo de vapor .....	187
A.4.6 Extracción de aceite esencial por flujo pulsante de vapor .....	190
<b>A.5 PROCEDIMIENTOS DE LABORATORIO PARA ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO</b>	<b>201</b>
A.5.1. Preparación de la muestra de aceites esenciales para análisis .....	201
A.5.2. Determinación de la densidad en aceites esenciales .....	201
A.5.3. Determinación del Índice de refracción en aceites esenciales .....	203
A.5.4. Determinación del poder rotatorio en aceites esenciales .....	204
A.5.5. Determinación de la solubilidad de aceites esenciales en alcohol.....	206
<b>A.6 DIAGRAMAS E INFORMACIÓN TÉCNICA COMPLEMENTARIA</b>	<b>208</b>
A.6.1. Principales diagramas termodinámicos .....	208
A.6.2. Composición másica de los aceites esenciales de algunos cítricos.....	210



---

# LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 2.1</b>	Protocolo del tratamiento de la cáscara de naranja para extracción de aceite esencial.	20
<b>Figura 2.2</b>	Protocolo para el tratamiento integral de las cáscaras de naranja.	22
<b>Figura 2.3</b>	Localización y estructura del contenido fitoquímico, en el árbol de naranja y en su fruto.	29
<b>Figura 2.4</b>	Fruto del naranjo y su estructura interna.	30
<b>Figura 2.5</b>	Evolución de la producción de naranjas en el Perú.	33
<b>Figura 2.6</b>	Exportación de naranjas peruanas, Enero - Diciembre 2016.	34
<b>Figura 2.7</b>	Diagrama de flujo para la producción de etanol, biogás, pectina y limoneno a partir de las cáscaras de naranja.	36
<b>Figura 2.8</b>	Estructuras químicas de compuestos terpénicos seleccionados.	40
<b>Figura 2.9</b>	Estructuras químicas de compuestos aromáticos seleccionados.	41
<b>Figura 2.10</b>	Ciclo de vida renovable y sustentable de los aceites cítricos.	44
<b>Figura 2.11</b>	Diagrama básico del proceso de extracción cold pressed.	45
<b>Figura 2.12</b>	Diagrama básico del proceso de hidrodestilación.	46
<b>Figura 2.13</b>	Diagrama del extractor Soxhlet.	47
<b>Figura 2.14</b>	Diagrama básico del proceso de extracción supercrítica con CO <sub>2</sub> .	48
<b>Figura 2.15</b>	Diagrama del equipo de hidrodestilación asistida con microondas.	49
<b>Figura 2.16</b>	Diagrama del equipo para la extracción de aceites esenciales, asistida por ultrasonido	50
<b>Figura 2.17</b>	Aceite esencial en las vesículas de la cáscara.	52
<b>Figura 2.18</b>	Algunos monoterpenos y sesquiterpenos contenidos en la naranja.	53
<b>Figura 2.19</b>	Estructura química del Limoneno e isómeros.	55
<b>Figura 2.20</b>	Diseño experimental general de una Biorefinería.	58
<b>Figura 2.21</b>	Columna de fraccionamiento batch; (a): destilador de vidrio, empacada; (b): esquema de una columna batch.	62
<b>Figura 3.1</b>	Instrumentos de laboratorio, varios, utilizados.	81
<b>Figura 3.2</b>	Unidad experimental de destilación fraccionada de aceite esencial	83
<b>Figura 3.3</b>	(a) emulsión de AE-agua, antes y después de agitar; (b) registro de la presión y temperatura del sistema, con emulsión en ebullición.	84

<b>Figura 3.4</b>	Condensación de limoneno.	85
<b>Figura 3.5</b>	(a) productos de tope (limoneno) y fondos (aceite desterpenado); (b) recipientes rotulados para almacenamiento y análisis	85
<b>Figura 3.6</b>	Estrategia analítica general para la identificación tentativa o positiva de un compuesto presente en una mezcla-problema.	87
<b>Figura 3.7</b>	Diagrama de flujo para cálculo iterativo del equilibrio líquido-vapor.	93
<b>Figura 3.8</b>	Perfil de la evolución del volumen acumulado de aceite esencial.	96
<b>Figura 3.9</b>	Perfil de concentración del AE en la matriz vegetal.	96
<b>Figura 3.10</b>	Isotermas de adsorción, según IUPAC.	97
<b>Figura 4.1</b>	Micrografías electrónicas de las cáscaras de naranja.	102
<b>Figura 4.2</b>	Micrografías electrónicas complementarias, de las cáscaras de naranja.	103
<b>Figura 4.3</b>	Aceite esencial obtenido: (a) con Soxhlet; (b) con flujo pulsado de vapor.	105
<b>Figura 4.4</b>	Cromatograma del aceite esencial de cáscara de naranja.	108
<b>Figura 4.5</b>	Espectro de masa del componente Limoneno.	109
<b>Figura 4.6</b>	Balance de materia, y valores de temperatura, en la destilación fraccionada del aceite esencial.	112
<b>Figura 4.7</b>	Curvas residuales para tres componentes más abundantes del aceite esencial de cáscaras de naranja.	113
<b>Figura 4.8</b>	Diagramas de equilibrio líquido-líquido para sistema D-Limoneno /beta-mirceno/agua; (a) 760 mm Hg., y (b) 122.4 mm Hg.	113
<b>Figura 4.9</b>	Productos del fraccionamiento a vacío del aceite esencial de naranja: (a) limoneno, en tope; (b) aceite pesado, en fondos.	114
<b>Figura 4.10</b>	Perfil de la evolución del volumen de condensación del aceite esencial destilado, a presión de 760 y 122.4 mm Hg.	121
<b>Figura 4.11</b>	Perfiles de la velocidad de condensación del aceite esencial destilado, a 760 y 122.4 mm Hg, ajustados a la Ec. de Langmuir.	122
<b>Figura 4.12</b>	Perfil para determinar la energía de activación aparente $E_a$ , en la condensación del aceite esencial de cáscaras de naranja	124
<b>Figura 4.13</b>	Perfil de los índices de refracción del aceite destilado (producto de tope).	126
<b>Figura 4.14</b>	Perfil de los índices de refracción del aceite desterpenado (producto de fondo).	127
<b>Figura 4.15</b>	Superficie de respuesta y Grado de dispersión, para el Índice de refracción del aceite esencial de naranja fraccionado.	128
<b>Figura 4.16</b>	Gráfica de Pareto para el Índice de refracción: (a) aceite destilado, tope; (b) aceite pesado, fondos.	129
<b>Figura 4.17</b>	Evolución másica de los productos del fraccionamiento del aceite esencial	134

<b>Figura 4.18</b>	Presión de vapor para el agua, componentes mayores del AE y de la carga (AE/ H <sub>2</sub> O)	137
<b>Figura 4.19</b>	Perfiles termodinámicos para el Limoneno: (a) T vs. x(1), y(1); (b): diagrama de equilibrio, y (1) vs x (1).	140
<b>Figura 4.20</b>	Perfiles termodinámicos para el agua: (a) T vs. x(2), y(2); (b): diagrama de equilibrio, y (2) vs x (2).	141
<b>Figura 4.21</b>	Perfil para análisis de consistencia termodinámica, a 122.4 mm Hg	142
<b>Figura A.1</b>	Estructura molecular de los principales componentes del aceite esencial de cáscara de naranja	172
<b>Figura A.2</b>	Gráfica de contorno para el Índice de refracción de la fracción ligera	178
<b>Figura A.3</b>	Gráfica de contorno para el Índice de refracción de fracción pesada	180
<b>Figura A.4</b>	Cáscara fresca de naranja, y sus diversas texturas.	180
<b>Figura A.5</b>	Diagrama de flujo para obtención del aceite esencial de naranja.	182
<b>Figura A.6</b>	Etapas del tratamiento de la materia prima.	183
<b>Figura A.7</b>	Diversas etapas de la extracción con Soxhlet.	186
<b>Figura A.8</b>	Balance de masa, del proceso de extracción de aceite esencial usando Soxhlet.	186
<b>Figura A.9</b>	Equipo hidroextractor, (a): de acero inoxidable, y, (b): diagrama.	187
<b>Figura A.10</b>	Hidroextracción del aceite, por arrastre de flujo continuo de vapor.	189
<b>Figura A.11</b>	Resultados globales de la extracción de AE de cáscaras de naranja, con flujo pulsante de vapor.	191
<b>Figura A.12</b>	Aislamiento de aceite esencial por flujo pulsante de vapor.	192
<b>Figura A.13</b>	Perfiles del volumen discreto y volumen acumulado del AE de cáscaras de naranja, extraído con flujo pulsante de vapor.	193
<b>Figura A.14</b>	Perfiles de la eficiencia relativa por pulso, de la extracción de AE de cáscaras de naranja con flujo pulsante de vapor.	194
<b>Figura A.15</b>	Perfiles, de la concentración y de los coeficientes cinéticos, para la corrida experimental 18.	195
<b>Figura A.16</b>	Perfiles de temperatura, de la matriz vegetal y del aceite esencial recolectado, para cada corrida experimental.	197
<b>Figura A.17</b>	Perfil para la energía de activación aparente, en la extracción de aceite esencial con flujo pulsado.	198
<b>Figura A.18</b>	Perfil de la constante de velocidad de aislamiento del AE, como función de la temperatura promedio de la matriz vegetal en el lecho.	199
<b>Figura A.19</b>	Perfiles para evaluar la entalpía de adsorción física aparente, en aislamiento del aceite esencial.	200
<b>Figura A.20</b>	Diagrama termodinámico del D-Limoneno	208
<b>Figura A.21</b>	Diagrama termodinámico del b-Felandreno	209

---

# LISTA DE TABLAS

---

<b>Tabla 2.1</b>	Taxonomía de la naranja.	28
<b>Tabla 2.2</b>	Principales productores de naranja en el mundo, entre 2000 y 2009.	31
<b>Tabla 2.3</b>	Producción de naranja, por departamentos, en el Perú.	32
<b>Tabla 2.4</b>	Exportación de naranjas peruanas, periodo 2014 – 2016.	34
<b>Tabla 2.5</b>	Ejemplo de compuestos encontrados en aceites esenciales.	41
<b>Tabla 2.6</b>	Clasificación de terpenoides de acuerdo al número de unidades de isopreno.	41
<b>Tabla 2.7</b>	Composición másica comparativa de aceites esenciales de cítricos, extraído por métodos diferentes.	52
<b>Tabla 2.8</b>	Composición química del aceite esencial de naranja.	54
<b>Tabla 3.1</b>	Tipos de población.	76
<b>Tabla 3.2</b>	Tipos y tamaño de muestra.	76
<b>Tabla 3.3</b>	Tipos y distribución de variables.	76
<b>Tabla 3.4</b>	Factores y dominio experimental.	77
<b>Tabla 3.5</b>	Diseño factorial completo $2^3$ y plan de experimentación.	78
<b>Tabla 3.6</b>	Organización de las técnicas de recolección de datos.	78
<b>Tabla 4.1</b>	Parámetros cinéticos, energéticos y correlaciones, para el aislamiento del AE de cáscara de naranja con flujo pulsante de vapor	104
<b>Tabla 4.2</b>	Caracterización organoléptica del AE de cáscaras de naranja.	105
<b>Tabla 4.3</b>	Caracterización fisicoquímica del AE de cáscaras de naranja.	106
<b>Tabla 4.4</b>	Análisis GC-MS para el aceite esencial de cáscaras de naranja	107
<b>Tabla 4.5</b>	Resultados comparativos para el proceso de extracción del aceite esencial de cáscara de naranja.	110
<b>Tabla 4.6</b>	Características operacionales de la carga alimentada al rehervidor.	111
<b>Tabla 4.7</b>	Balance de materia en la etapa de cortes de la destilación fraccionada	111
<b>Tabla 4.8</b>	Balance de materia global del sistema, en la operación de destilación fraccionada	112
<b>Tabla 4.9</b>	Temperaturas operacionales promedio en la destilación fraccionada	112

<b>Tabla 4.10</b>	Caracterización organoléptica del limoneno y aceite desterpenado.	114
<b>Tabla 4.11</b>	Caracterización fisicoquímica del aceite destilado (limoneno).	115
<b>Tabla 4.12</b>	Análisis GC-MS de las fracciones, del aceite esencial de cáscaras de naranja, obtenido a 122.4 mm Hg	116
<b>Tabla 4.13</b>	Contenido de Limoneno, y otros componentes del AE de cáscaras de naranja, en el producto final obtenido a diferentes valores de la presión de fraccionamiento.	117
<b>Tabla 4.14</b>	Data del tiempo acumulativo de condensación del aceite destilado.	119
<b>Tabla 4.15</b>	Evolución de la velocidad de condensación, en el fraccionamiento del aceite esencial.	120
<b>Tabla 4.16</b>	Parámetros cinéticos para la velocidad de condensación sin reflujo.	123
<b>Tabla 4.17</b>	Parámetros cinéticos para la velocidad de condensación con reflujo.	123
<b>Tabla 4.18</b>	Parámetros cinéticos calculados y correlaciones, en la velocidad de condensación del aceite esencial de cáscara de naranja destilado.	125
<b>Tabla 4.19</b>	Índices de refracción del aceite esencial de cáscara de naranja fraccionado.	126
<b>Tabla 4.20</b>	Coeficientes de correlación, de la Ec. 3.9, para calcular los Índices de refracción del AE fraccionado.	127
<b>Tabla 4.21</b>	Composición másica, por grupo funcional, de cortes experimentales.	130
<b>Tabla 4.22</b>	Composición molar, por grupo funcional, de cortes experimentales.	131
<b>Tabla 4.23</b>	Coeficientes de correlación, de la Ec. 4.1, para simular el contenido másico de D-Limoneno y monoterpenos	133
<b>Tabla 4.24</b>	Presión de vapor para el agua, el aceite esencial y sus componentes, y para la carga equi-volumétrica (AE/H <sub>2</sub> O)	135
<b>Tabla 4.25</b>	Ecuación de Antoine para simular la presión de vapor	136
<b>Tabla 4.26</b>	Temperaturas y presión de vapor, en destilación fraccionada	136
<b>Tabla 4.27</b>	Cálculos termodinámicos del equilibrio líquido-vapor, para el sistema D-Limoneno (1) / agua (2), a 760 mm Hg.	138
<b>Tabla 4.28</b>	Cálculos termodinámicos del equilibrio líquido-vapor, para el sistema D-Limoneno (1) / agua (2), a 122.4 mm Hg.	139
<b>Tabla 4.29</b>	Cálculos para la consistencia termodinámica, sistema D-Limoneno (1) / agua (2).	142
<b>Tabla A.1</b>	Propiedades críticas del agua y de principales componentes del <i>Citrus Sinensis O.</i>	170
<b>Tabla A.2</b>	Propiedades fisicoquímicas del agua y principales componentes del <i>Citrus sinensis O.</i>	171
<b>Tabla A.3</b>	Constantes de Antoine, para el agua y componentes del aceite esencial de naranja	173
<b>Tabla A.4</b>	Coeficientes codificados para la fracción ligera (destilado)	177

<b>Tabla A.5</b>	Análisis de varianza para la fracción ligera (destilado)	178
<b>Tabla A.6</b>	Coeficientes codificados para la fracción pesada (fondos)	179
<b>Tabla A.7</b>	Análisis de varianza para la fracción pesada (fondos)	179
<b>Tabla A.8</b>	Materia prima recolectada, según procedencia, y contenido humedad.	181
<b>Tabla A.9</b>	Extracción del aceite esencial de naranja, usando extractor Soxhlet.	185
<b>Tabla A.10</b>	Extracción del aceite esencial de naranja mediante flujo continuo de vapor.	189
<b>Tabla A.11</b>	Resultados globales de la extracción de aceite esencial de naranja, con flujo pulsante de vapor.	190
<b>Tabla A.12</b>	Eficiencia relativa, y rendimiento global, por pulso.	192
<b>Tabla A.13</b>	Evolución de la concentración, y su velocidad de cambio, del aceite esencial recolectado.	194
<b>Tabla A.14</b>	Coeficientes cinéticos calculados, para la extracción pulsada.	196
<b>Tabla A.15</b>	Datos experimentales de Temperatura, de la matriz vegetal y del AE recolectado	196
<b>Tabla A.16</b>	Temperatura promedio, de la matriz vegetal, en el lecho	198
<b>Tabla A.17</b>	Efecto de la temperatura promedio de la matriz vegetal en el lecho sobre la constante de velocidad de aislamiento.	199
<b>Tabla A.18</b>	Composición másica de aceites esenciales de algunos cítricos	210

---

# GLOSARIO

---

Los términos que se mencionan a continuación, resumidos de la literatura habitual (Holland, 1988; Albadalejo, 1999; Chemat, 2015; Look, 1994, etc) , están relacionados con los procesos que se aplican para extraer y purificar los aceites esenciales naturales.

**Aceite esencial:** en este trabajo, algunas veces se denominará por su abreviatura AE. También se le conoce como aceite esencial crudo (AEC).

**Aceite esencial concentrado:** es aquel AE al que se le ha eliminado una parte de los hidrocarburos monoterpénicos. El grado de concentración es el número de veces que un AE fue concentrado y que se indica como "*nX*" (p.ej.: x, 2x, 3x, etc.) de acuerdo a:

$$n = \frac{\text{peso } AE_{\text{crudo}}}{\text{peso } AE_{\text{concentrado}}};$$

siendo;

n : expresado hasta la primera cifra decimal;

X : factor literal que traduce la palabra "veces"

**Alcoholato:** Solución constituida de alcohol más aceite esencial.

**Composición de materia:** expresado como porcentaje, másico o molar, de cada elemento o componente que constituye el sistema.

**Cromatografía de gases:** Es un procedimiento instrumental para la caracterización y análisis cuantitativo de los aceites esenciales.

**Desterpenado y desesquiterpenado:** proceso de eliminación de los terpenos y sesquiterpenos de un aceite esencial crudo, mejorando su solubilidad en agua, concentra el sabor y aroma. Estos procesos son utilizados cuando los AE no tienen la propiedad organoléptica que se requiere.

**DIC:** proceso de extracción de aceite, mediante caída instantánea de presión controlada.

**Extracción:** o aislamiento, es la primera etapa para obtener un aceite esencial, existen varios métodos (hidroextracción, por arrastre con vapor, extracción con solventes, extracción con fluidos supercríticos, etc.).

**Filtración:** operación unitaria utilizada para eliminar las impurezas de los AE crudos, se utilizan papel filtro a presión de vacío, tierras filtrantes u otros materiales ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCO}_3$ , etc.) que retienen el agua residual.

**Fraccionamiento:** es semejante al proceso de rectificación, pero con una partición más específica.

**HD:** hidrodestilación, es un método de extracción de aceite mediante flujo continuo de vapor.

**MAD:** método de extracción de aceite esencial utilizando destilación acelerada con microondas.

**Miscibilidad:** o solubilidad, es la capacidad de un soluto para mezclarse con un disolvente (o disolverse en él).

**Naranja:** es una fruta cítrica comestible obtenida del naranjo dulce, en el presente estudio también es referenciada con su denominación botánica *Citrus sinensis Osbeck L.* o simplemente *Citrus sinensis O.*

**Nombre botánico:** es aquél que comprende, el género, especie y variedad del vegetal.

**Nombre comercial del aceite esencial:** es el nombre común que se le da en las transacciones comerciales.

**OPW:** orange peel waste, residuos de cáscara de naranja

**PFS:** pulse flow steam, flujo pulsante de vapor. Es la entrada rápida de un fluido dentro del cuerpo de otro fluido o un sólido poroso.

**Proceso termomecánico:** es un proceso mixto en que se combina la transmisión de calor aplicados a sólidos sometidos a tensión. En el aislamiento de aceites esenciales, la matriz vegetal es sometido a una alta presión de vapor, en un corto periodo de tiempo.

**Producto de fondos:** es la fracción pesada que se recolecta por la parte inferior de una columna de rectificación (en rehervidor generalmente).

**Producto de tope:** o de cabeza, es la fracción ligera que se recolecta por la parte superior de una columna de rectificación.

**Rectificación:** es la operación unitaria más utilizada, que consiste en fraccionar en una columna de rectificación el aceite esencial, obteniéndose porciones que son analizadas individualmente. Aquellas que tenga una misma calidad se juntan. Generalmente un AE se fracciona en tres partes: la fracción ligera (o tope), la parte media, y la fracción pesada (o fondos).



**Terpenos:** o terpenoides, son una vasta y diversa clase de hidrocarburos que se encuentran en los aceites esenciales (volátiles) obtenidos de algunas especies vegetales odoríferas. Estos compuestos, se dividen en monoterpeno y sesquiterpenos.

**Tiempo de corte:** en el proceso de fraccionamiento al vacío, es el tiempo que transcurre desde que se realiza un corte para la recolección simultánea de las muestras de tope y fondos, hasta que comience el siguiente corte.

**Tiempo de relajación:** en la extracción de aceite esencial con flujo pulsado de vapor, es el tiempo transcurrido desde que el flujo pulsado se interrumpe, hasta que comience el siguiente impulso.

---

# NOMENCLATURA

---

## Letras mayúsculas:

A	: Constante de Antoine, Ec. 3.7 y 3.8
B	: Constante de Antoine, Ec. 3.7 y 3.8
C	: Constante de Antoine, Ec. 3.7 y 3.8
D	: Constante de Antoine, Ec. 3.8.
E	: Constante de Antoine, Ec. 3.8.
G	: Parámetro global de interacción binaria, sección 2.3.4
L	: Fase líquida, de una mezcla en equilibrio, sección 2.3.4
P	: Presión total del sistema.
R	: Constante universal de los gases.
T	: Temperatura del sistema.
V	: Fase vapor, de una mezcla en equilibrio, sección 2.3.4
V	: Volumen del líquido saturado, sección 2.3.4
Z	: Factor de compresibilidad
AE	: Aceite esencial
AF	: Agua floral
BH	: Contenido de humedad, % en base húmeda, en Tabla A.8.
B <sub>m</sub>	: Segundo coeficiente de la ecuación virial, sección 2.3.4.
B <sup>0</sup>	: Primer coeficiente de mezcla en la ecuación virial, sección 2.3.4.
B <sup>1</sup>	: Segundo coeficiente de mezcla en la ecuación virial, sección 2.3.4.
C <sub>AE</sub> (t)	: concentración del aceite esencial, en la matriz vegetal
C <sub>p</sub>	: Capacidad calorífica
E <sub>f</sub>	: rendimiento relativo de pulso
ΔE <sub>a</sub>	: energía de activación aparente.

$K_{AE}(T)$	: constante cinética, aparente.
$\Delta H_{vap\_AE}$	: entalpía de vaporización del aceite esencial.
$\Delta H_{ads}^o$	: entalpía de adsorción del aceite esencial
NC	: Número de componentes en una mezcla, sección 2.3.4.
$P_{AE}^{sat}$	: presión de saturación del aceite esencial.
Tc	: Temperatura crítica de una sustancia
$T_R$	: Temperatura reducida de una sustancia
Pc	: Presión crítica de una sustancia
$P_R$	: Presión reducida de una sustancia
$P_i^{sat}$	: presión de saturación del componente i-ésimo puro, sección 2.3.4.
$T_1$	: temperatura en el interior de la matriz vegetal.
$T_2$	: temperatura global en el interior del lecho relleno.
$V_{AE}$	: volumen de aceite esencial por pulso
$V_c$	: volumen crítico de una sustancia
$V_{COND}$	: volumen de aceite esencial condensado
$V_R$	: volumen reducido de una sustancia
$V_{Max}$	: volumen máximo de aceite, contenido en la matriz vegetal
$Y_{AE}$	: rendimiento global másico.
$Z_c$	: Factor de compresibilidad crítico de una sustancia
$Z_R$	: Parámetro de Rackets, ec.2.4

### Letras minúsculas:

$ads$	: adsorción
$a_{ij}$	: parámetro local de interacción binaria, sección 2.3.4
$f_i^L$	: fugacidad del componente <i>i-ésimo</i> en la fase líquida.
$f_i^V$	: fugacidad del componente <i>i-ésimo</i> en la fase vapor
i	: Índice del componente i-ésimo, en una mezcla, sección 2.3.4.
j	: Índice del componente j-ésimo, en una mezcla, sección 2.3.4.
$k_i$	: coeficientes cinéticos específicos.

$k_o$	: factor pre exponencial en Ec. de Arrhenius
$m_h$	: masa húmeda de matriz vegetal, g, Tabla A.8.
$m_s$	: masa seca de matriz vegetal, g, Tabla A.8.
$x$	: Concentración de soluto en fase líquida, sección 2.3.4.
$y$	: Concentración de soluto en fase vapor, sección 2.3.4.
$p_i$	: presión parcial del componente i-ésimo en la fase vapor
$q$	: Parámetro de fracción de área, en la sección 2.3.4.
$r$	: Parámetro de fracción de volumen, de van der Waals, en la sección 2.3.4.
$-r_{AE}$	: Velocidad de extracción de aceite esencial.
$t_R$	: Tiempo de retención, en análisis GC-MS.

### Letras griegas:

$\Sigma$	: sumatoria de "N" términos en una mezcla, sección 2.3.4
$\tau$	: parámetro en la ec. 2.4
$\omega$	: factor acéntrico, sección 2.3.4.
$\tau_{ij}$	: parámetro de interacción binaria, sección 2.3.4
$\alpha_{ij}$	: parámetro de interacción en la ec. 2.6
$\gamma$	: coeficiente de actividad, ecs. Sección 2.3.4
$\phi$	: coeficiente de fugacidad, ecs. Sección 2.3.4
$\phi_i^{sat}$	: coeficiente de fugacidad del componente i-ésimo puro, en fase líquida
$\rho$	: densidad
$\mu$	: Viscosidad dinámica
$\theta$	: Tiempo adimensional

---

# Resumen

---

El presente estudio muestra los resultados de un trabajo experimental a escala banco, el cual proporciona una alternativa viable para obtener D-Limoneno y otros productos de corte mediante el fraccionamiento del aceite esencial obtenido a partir de cáscaras de naranja, *Citrus sinensis* Osbeck. El método consiste de dos etapas: aislamiento del aceite esencial, seguido de fraccionamiento al vacío. Los resultados experimentales más relevantes son: 90.4% de D-Limoneno (en un aceite ligero de 28 componentes, 94.45% de monoterpenos, fraccionado a 760 mm Hg); 92.93% de D-Limoneno (en aceite ligero de 17 componentes, 99.66% de monoterpenos, fraccionado a 122.4 mm Hg) y 90.90% de Limoneno (en un aceite pesado de 31 componentes, 96.32% de monoterpenos, fraccionado a 122.4 mm Hg). Es propuesta una correlación que predice el tiempo operacional necesario para fraccionar el aceite esencial, proyectándose que a 122.4 mm Hg se requiere 180 minutos para reducir al 50% el contenido de limoneno en los fondos y obtener una fracción ligera rica en D-Limoneno de 96%. La hipótesis del estudio es refrendada con los resultados del análisis GC-MS realizado antes y después del fraccionamiento.

En el aislamiento se alcanzó un rendimiento de 6.96 % (g/g) para procesar una carga de 3.9 Kg de matriz vegetal, constituido por cáscaras de naranja, en un tiempo de 18 minutos. Mediante análisis GC-MS, en el aceite esencial se identificó la presencia de 22 a 28 especies químicas, con 99.14% de compuestos terpénicos, limoneno con 92.64%. Asimismo, se obtiene la energía de activación y la entalpia aparente para el aislamiento. Además, se incluye modelos matemáticos con los parámetros cinéticos para la velocidad de extracción del aceite esencial y la velocidad de condensación del aceite destilado.

**Palabras clave:** *aceite esencial, aislamiento de aceite esencial, fraccionamiento al vacío, modelado matemático, equilibrio líquido-vapor.*

---

# Abstract

---

The present study shows the results of a bench-scale experimental work, which provides a viable alternative to obtain limonene and other cutting products by fractionating the essential oil obtained from orange peels, *Citrus sinensis* Osbeck. The method consists of two stages: isolation of the essential oil, followed by vacuum fractionation. The most relevant experimental results are: 90.4% D-Limonene (in a light oil of 28 components, 94.45% monoterpenes, fractionated at 760 mm Hg); 92.93% D-Limonene (in 17 component light oil, 99.66% monoterpenes, fractionated at 122.4 mm Hg) and 90.90% Limonene (in a 31 component heavy oil, 96.32% monoterpenes, fractionated at 122.4 mm Hg) . A correlation is proposed that predicts the operational time needed to fractionate the essential oil, projecting that at 122.4 mm Hg 180 minutes is required to reduce the limonene content in the funds to 50% and obtain a light fraction rich in D-Limonene of 96 %. The hypothesis of the study is endorsed with the results of the GC-MS analysis carried out before and after the fractionation.

In the isolation a yield of 6.96% (g / g) was reached to process a load of 3.9 kg of vegetable matrix, constituted by orange peels, in a time of 18 minutes. By means of GC-MS analysis, in the essential oil the presence of 22 to 28 chemical species was identified, with 99.14% of terpene compounds, limonene with 92.64%. Also, the activation energy and the apparent enthalpy for the insulation are obtained. In addition, mathematical models are included with the kinetic parameters for the extraction speed of the essential oil and the condensing speed of the distilled oil.

**Keywords:** essential oil, pulsed vapor flow, essential oil isolation, vacuum fractionation, mathematical modeling, liquid-vapor equilibrium.

## INTRODUCCIÓN

El presente trabajo de tesis, intitulado “*FRACCIONAMIENTO AL VACÍO DE ACEITES ESENCIALES: SEPARACIÓN DE LIMONENO*”, contiene los aspectos conceptuales, el método de investigación y los procedimientos experimentales, así como también la evaluación de resultados obtenidos, relacionados con el estudio realizado para dar valor agregado a un recurso localmente disponible, las cáscaras de naranja (*Citrus sinensis Osbeck*).

Debido a la necesidad actual de desarrollar procesos amigables con el medio ambiente, la ingeniería química debe impulsar investigaciones sostenibles para procesar materias primas renovables que permitan obtener productos finales de interés comercial. La presente es una alternativa viable para obtener limoneno y otros productos de corte, a partir del fraccionamiento a vacío del aceite esencial obtenido de las cáscaras de naranja.

El contenido del estudio está organizado en cuatro capítulos. En el capítulo 1 se desarrolla los aspectos formales del problema de investigación: la identificación, la formulación, la justificación y objetivos del estudio.

El capítulo 2 se inicia con la presentación del marco epistemológico, seguido por la revisión de la literatura y concluye con las bases teóricas relacionadas con la investigación.

En el capítulo 3 se describe los aspectos metodológicos de la investigación, los materiales y los procedimientos experimentales utilizados, así como también los criterios conceptuales necesarios y que están relacionados con el modelado matemático del estudio, y de la simulación, requeridos para los diversos cálculos.

En el capítulo 4 son proporcionados los resultados del estudio: experimentales y de la simulación. Entre otros, contiene el tratamiento cinético del aislamiento del

aceite esencial, la velocidad de condensación del limoneno y la dinámica del fraccionamiento a vacío del aceite esencial de cáscaras de naranja, el análisis termodinámico para simulación del equilibrio líquido-vapor, la caracterización físico y química del aceite esencial y de los productos de corte. Además, en este capítulo, se considera la interpretación, el análisis y discusión de los resultados obtenidos.

Para completar el estudio, en concordancia a los objetivos de la investigación, son presentadas las conclusiones y recomendaciones. También se incluyen las referencias bibliográficas y los anexos correspondientes.

Finalmente, los resultados obtenidos pueden ser utilizado como material de referencia para desarrollar procesos similares o con fines de investigación académica, los cuales permiten ampliar las bases científicas y profundizar el conocimiento en un área de la ingeniería química.

## **1.1 SITUACIÓN PROBLEMÁTICA**

Según datos recientes (MINAGRI, 2014; [www.agrodataperu.com](http://www.agrodataperu.com), 2016-2017), en nuestro país la agroindustria de cítricos (naranja, limón, mandarina, etc.) muestra un crecimiento significativo del mercado de productos derivados de frutos cítricos. Por tanto; esta demanda creciente involucra la ampliación de la frontera agrícola, que después de cada temporada de cosecha son desechados grandes cantidades de residuos agrícolas de cítricos.

El proceso productivo de la agroindustria de cítricos, constituido por diversas operaciones unitarias mecánicas y de separación, genera grandes cantidades de efluentes y desechos tales como: cáscaras, semillas, tallos y hojas. Además; también existe materia prima descartada por defectos físicos, biológicos y las que se encuentran en estado extremal de maduración.

Asimismo, también apreciables cantidades de pepas y cáscara de naranja son descartados como desechos durante la extracción mecánica de jugos que se expenden al público en diferentes ciudades del país.

En consecuencia; las acumulaciones de estas grandes cantidades de residuos cítricos generadas por las diversas fuentes citadas, provocan un gran impacto negativo sobre el medio ambiente, frente al cual es pertinente generar alternativas ambientalmente benignas para su solución.



## 1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

Estudios preliminares han permitido identificar la potencialidad de los residuos cítricos para ser utilizados como materia prima en la elaboración de productos comerciales tales como: aceites esenciales, carotenoides, pectina y fibras, entre otros compuestos químicos. El problema es que en nuestro medio no existen estudios serios que conduzcan a dar valor agregado a los aceites esenciales extraídos, y en particular de los aceites esenciales de cítricos.

Son muy diversos los temas sobre los que hay que incidir y que intervendrán decididamente en el éxito de este estudio. La adaptación a las nuevas exigencias tiene que estar asentada en la formación profesional y la investigación tecnológica; y en consecuencia se quiere responder los problemas siguientes:

### 1.2.1 Problema general

Fraccionamiento del aceite esencial extraído de la cáscara de naranja, *Citrus sinensis* Osbeck, en condiciones de vacío.

### 1.2.2 Problemas específicos

- Aislamiento del aceite esencial crudo de cáscaras de *Citrus sinensis* O.
- Obtención de D-Limoneno como producto de corte, del fraccionamiento al vacío del aceite esencial.
- Generación de una plataforma tecnológica para dar valor agregado a la cáscara de naranja.

## 1.3 JUSTIFICACIÓN TEÓRICA

El método científico, según la definición de Kerlinger F. (1986), “es el estudio sistemático, controlado, empírico y crítico de proposiciones hipotéticas acerca de presuntas relaciones entre varios fenómenos”. Además, Cook y Reichart (2000), afirman que “los métodos cuantitativos han sido desarrollados más directamente para verificar teorías, mientras que los cualitativos fueron desarrollados para la tarea de descubrir o generar teorías”. Por tanto, como una justificación teórica, en el presente estudio se ha tratado de integrar simultáneamente ambos conceptos filosóficos de la ciencia.

El proceso de investigación, desarrollo e innovación en el área de la ingeniería química se circunscribe al contexto científico tecnológico dominado por la química, la física, las matemáticas y otras ciencias derivadas; las cuales son fundamentales por ser ciencias generadoras del conocimiento. Es decir, el estudio desarrollado busca contribuir al mejor entendimiento de la tecnología de los aceites esenciales y su posterior purificación; que puede ser aprovechado en la agroindustria, así como también en la academia para fortalecer la formación profesional del ingeniero químico en esta área del conocimiento.

El estudio es evaluado en forma sistemática, rigurosa y crítica; considerando su naturaleza, consistencia, efectividad y resultados; en función a los medios materiales y tecnológicos utilizados. La evaluación, al ser una actividad prioritaria, está enfocada, cualitativa y cuantitativamente, a recopilar, analizar e interpretar, la información necesaria y suficiente sobre los procedimientos y sus resultados.

#### **1.4 JUSTIFICACIÓN TÉCNICA**

Concretamente; esta justificación se sustenta por las razones siguientes:

- a)** En la actualidad, se dispone de abundante cantidad de cáscaras de naranja que resulta atractivo para ser empleado como materia prima y poder extraer aceite esencial, utilizando operaciones unitarias apropiadas.
- b)** Es técnicamente factible dar valor agregado al aceite esencial de la cáscara de naranja, mediante fraccionamiento al vacío, para obtener limoneno y otros productos de corte.
- c)** Se dispone de recursos materiales locales para implementar las unidades experimentales a nivel banco para realizar el estudio respectivo.
- d)** Es posible efectuar los análisis fisicoquímicos, y la caracterización de la materia prima y del producto, antes y después del fraccionamiento.
- e)** Se cuenta con recursos técnicos para asegurar la confiabilidad en el desarrollo del proceso, y en la adquisición de datos experimentales válidos.
- f)** Se dispone de una sólida base teórica en la literatura, para esta área del conocimiento, a partir del cual se puede abordar el tema.

- g) El producto final obtenido, Limoneno, es un compuesto químico biológicamente activo, tiene múltiples aplicaciones en la industria química, farmacéutica y alimentaria; considerado actualmente como un producto biodegradable muy importante.
- h) El estudio tendrá impacto positivo en el sector agroindustrial del país, porque plantea el aprovechamiento de recursos naturales que se encuentran en forma de desechos, mediante el empleo de una tecnología limpia y asequible.

## **1.5 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN**

### **1.5.1 Objetivo General**

Diseñar y evaluar un proceso, mediante un procedimiento experimental a nivel banco, para obtener Limoneno a partir del fraccionamiento al vacío del aceite esencial de cáscaras de naranja.

### **1.5.2 Objetivos Específicos**

- Fraccionar el aceite esencial, obtenido mediante técnicas apropiadas, en condiciones controladas de presión de vacío, en una unidad experimental implementada para tal fin.
- Caracterizar, organoléptica, física y químicamente, el aceite esencial y las fracciones obtenidas, según las normas y/o de investigaciones previas.
- Evaluar el proceso, mediante el ajuste de los datos experimentales adquiridos, para determinar las interrelaciones entre las variables y los parámetros operacionales.
- Alcanzar el conocimiento de la tecnología del fraccionamiento al vacío del aceite esencial obtenido a partir de cáscaras de naranja (*Citrus sinensis Osbeck*).

---

## Capítulo 2

---

# MARCO TEÓRICO

Este capítulo es un compendio conciso de la literatura revisada, contiene el marco epistemológico, un resumen de los antecedentes de la investigación, los aspectos conceptuales de los aceites esenciales, su proceso de obtención, los métodos operacionales para separar limoneno y otros componentes del aceite esencial de naranja, las principales aplicaciones del limoneno. Así mismo; también se incluye las características morfológicas y taxonómicas de la materia prima utilizada, como también los conceptos termodinámicos del equilibrio líquido-vapor.

### 2.1 MARCO EPISTEMOLÓGICO DE LA INVESTIGACIÓN.

La Epistemología es una parte de la filosofía que estudia los principios, fundamentos, extensión y métodos del conocimiento humano. Por otra parte, la Ingeniería Química, entre otros conceptos, es la rama ingenieril dedicada al análisis, síntesis, operación y optimización de procesos industriales que producen cambios físicos, químicos y/o bioquímicos en los materiales, para obtener productos que brinden bienestar a la humanidad mejorando la calidad de vida y el bien común de la sociedad, (adaptado de <https://es.wikipedia.org>).

Los ingenieros no solo adquieren y comprenden el conocimiento creado por los científicos, sino que lo aplican de acuerdo a su especialidad, y también pueden generar su propio conocimiento. El conocimiento de la ingeniería química es el conjunto cada vez mayor de hechos, de experiencias y habilidades en disciplinas de la ciencias físicas y químicas, de los fundamentos ingenieriles y tecnológicos, las cuales en conjunto logran una comprensión de los diversos campos de aplicación. Además, de los conocimientos fundamentales de la ingeniería y las implicancias de los proyectos inherentes a ella, también debe considerarse los aspectos social y ético (Labarca, 2005; Romero et al., 2013).

Según Hurtado y Rivera (2006), *“la epistemología, como teoría del conocimiento, resulta necesaria e imprescindible en la tesis de posgrado porque se sustenta, a su vez, en la base filosófica necesaria para la defensa del paradigma que se propone”*.

Kuhn T. (1962), afirma que *“un paradigma está constituido por supuestos teóricos, leyes y técnicas de aplicación que deberán adoptar los investigadores dentro de una comunidad científica. Por tanto; cada nuevo paradigma aporta respuestas a los enigmas que no podían resolverse con el paradigma anterior”*.

Considerando a la filosofía como estudio reflexivo de la realidad, ésta debe asociarse naturalmente a la práctica ingenieril, en búsqueda de la certeza, de las necesidades de la humanidad y la verdad universal. En este marco epistemológico, que tiene como objeto de estudio a la investigación científica y a su producto que es el conocimiento científico, la realización del presente trabajo de tesis está relacionada con la crítica, la lógica y un método experimental que busca interpretar las experiencias humanas, y fundamentalmente trata con los elementos y criterios que generan este conocimiento y con las herramientas que permiten su validación.

En conexión con lo mencionado, el aislamiento de aceites esenciales a partir de las cáscaras de naranja y su posterior fraccionamiento en condiciones de presión de vacío, está relacionado con el conocimiento científico, particularmente con la tecnología de las operaciones de separación. Entendiendo que la purificación de los productos se encuentra en permanente revisión e investigación, poseen atributos a favor y en contra, los cuales deben orientarse a incrementar su eficiencia y minimizar su impacto con el ambiente; el presente trabajo amplía la oferta tecnológica con una alternativa verde e intensificada, donde el producto no es contaminado por el agente de separación; considera criterios de sostenibilidad, ambiente, salud y seguridad; siendo una alternativa que contribuye a la solución de la problemática ambiental dando valor agregado a los residuos y subproductos agroindustriales de las cáscaras de cítricos.

Finalmente, la ingeniería química, contiene una gran variedad de campos de interés para los filósofos, siendo la epistemología de la ingeniería una tarea importante, para entender como la tecnología ha logrado un gran desarrollo. La ingeniería química no solo está sujeta a la racionalidad instrumental, sino también a la racionalidad comunicativa, (adaptado de Romero et al., 2013).

## 2.2 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

En esta labor de investigación y consulta de la literatura especializada, se encontró que en el país hasta la actualidad no se dispone de estudios serios que utilicen métodos operacionales a nivel agroindustrial para dar valor agregado a los aceites esenciales extraídos de diversas fuentes vegetales. A lo sumo, se han efectuado algunos experimentos de laboratorio para utilizar el aceite esencial sin purificar, extraído con métodos convencionales de bajo rendimiento. Asimismo; se ha tomado conocimiento que, a nivel internacional, desde las décadas finales del siglo XX y comienzos del s. XXI, vienen desarrollándose considerables cantidades de trabajos de investigación relacionados con la obtención de aceites esenciales de diversas especies vegetales y de las variadas tecnologías para obtener muchos productos naturales derivados, los cuales están culminando con valiosos aportes para la industria y la sociedad.

A continuación, se describe un resumen sucinto del material recolectado de las diversas fuentes bibliográficas y que tienen relación con el estudio de investigación:

### 2.2.1 Revisión de literatura internacional

En primer lugar, Parry E. (1922) enfoca de manera sistematizada los primeros estudios realizados sobre los aceites esenciales, aborda los aspectos teóricos, su estructura orgánica y reporta los análisis fisicoquímicos para su caracterización.

De Mingo, Fernández y Toledano (1942), expresan que: *“... la naranja es una de las riquezas agrícolas más estimables. Asimismo, existen múltiples industrias derivadas de su total aprovechamiento (las alimenticias, de bebidas refrescantes y zumos, la obtención de pectina, los concentrados utilizados para la posterior obtención de vitaminas, etc.). Además, existe un producto de desecho al que no se le ha prestado todavía atención: es la grasa contenida en la semilla. No existen datos relacionados con su aprovechamiento, los referentes a la composición de la grasa de la semilla son muy incompletos y de relativo valor”*. Los investigadores también demuestran el interés de estudiar las características fisicoquímicas del aceite de naranjas y completar así el cuadro analítico de las grasas obtenidas de dichas plantas cítricas. Utilizaron como materia prima las semillas de *Citrus aurantium*, procedente de los residuos de la preparación industrial del zumo.

Guenther E. (1948) describe: “... *la historia de los aceites esenciales se inició al parecer en el Lejano Oriente, las bases tecnológicas del proceso fueron concebidas y empleadas primariamente en Egipto, Persia y la India. Sin embargo, fue en Occidente donde surgieron los primeros alcances de su completo desarrollo. Los datos experimentales de los métodos empleados en los tiempos antiguos son escasos y vagos. Hasta la Edad Media, el arte de la hidrodestilación fue usado para la preparación de aguas florales. Cuando se obtenía aceite esencial en la superficie del agua floral, era desechado comúnmente por considerarlo un sub-producto indeseado. Con la llegada de la máquina de vapor, y el uso de calderas de vapor para las industrias manufactureras (s. XIX), la hidrodestilación se convirtió en un proceso industrial a gran escala, durante el s. XX se buscó mejorar los diseños mecánicos de los alambiques, minimizar el alto consumo energético requerido y controlar adecuadamente el proceso*”.

Bernardo-Gil y Ribeiro (1993), utilizando un equipo de equilibrio Othmer, a presión atmosférica, determinaron datos de equilibrio líquido-vapor para sistemas binarios  $\beta$ -pineno + limoneno, y,  $\beta$ -pineno + p-cimeno. Hicieron mediciones de las presiones de vapor de los componentes puros y fueron correlacionados los datos con la ecuación de Antoine. Los parámetros para las ecuaciones de Van-Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC se calcularon con la ayuda de una técnica de Nelder-Mead para minimizar una función objetivo basada en la presión total. También obtuvieron predicciones con el método UNIFAC.

Nadais y Bernardo-Gil (1993), reportan datos experimentales y simulados del equilibrio líquido-vapor para el sistema binario  $\alpha$ -pineno + s(-)-limoneno, los cuales se determinaron a 40, 66.7 y 101.3 kPa en un equipo de equilibrio de Othmer. Midieron las presiones de vapor de los componentes puros y los datos fueron correlacionados con la ecuación de Antoine. Los parámetros binarios para las ecuaciones de Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC se calcularon con la ayuda de la técnica de Nelder-Mead para minimizar una función objetivo basada en la presión total. También se obtuvieron predicciones con el método UNIFAC.

Mira, Blasco, Subirats y Berna (1996, 1999), abordan el estudio de la extracción del aceite esencial de naranja con fluidos supercríticos, usando cáscara de naranja deshidratada (0.0538 kg H<sub>2</sub>O/kg masa.seca) como materia prima y CO<sub>2</sub> como disolvente. Analizaron el efecto de las condiciones de operación en una serie de

experimentos a 313 y 323 K, y presiones entre 1 y 25 MPa. Además; estudiaron el efecto del flujo de CO<sub>2</sub> y el tamaño de partícula de la cáscara de naranja, en el intervalo de 0.5 a 3.5 kg h<sup>-1</sup> y 0.1 a 10 mm, respectivamente. El CO<sub>2</sub> subcrítico no disuelve casi ningún aceite esencial, sin embargo, al llegar al punto crítico, la cantidad de aceites esenciales disueltos aumenta con la presión, dentro de la gama de presiones consideradas en este estudio. El aumento del flujo de masa del disolvente disminuye la eficiencia de la extracción al tiempo que aumenta el tamaño de las partículas de cáscara de naranja se redujo la tasa de extracción. Para una extracción rápida, tamaños de partícula inferior a 2 mm y flujos de masa de disolvente inferior a 2,5 kg h<sup>-1</sup> son adecuados. Se aplicó un modelo basado en la suposición de flujo de tapón de un disolvente supercrítico a través de un lecho fijo de material molido para analizar los resultados experimentales. El modelo ajusta correctamente los datos experimentales. Los extractos recogidos eran de color naranja debido al contenido de carotenoides y flavonoides. Durante el proceso, el agua fue extraída en la fase final de la extracción.

Stashenko, Martínez, Pinzón y Ramírez (1996), a partir de cáscaras de frutas frescas, por prensado en frío, obtuvieron aceite de naranja que fue sometido a hidrogenación a 60, 70 y 80 °C y 0.46 MPa (presión de H<sub>2</sub>) sobre catalizador de Adam (PtO<sub>2</sub> a 0.5 y 0.75%, w/w). La composición química de aceites puros e hidrogenados se estableció mediante cromatografía de gases de alta resolución (HRGC) con ionización de llama (FID) y la detección de espectrometría de masas (MS). Los componentes principales del aceite de naranja fueron monoterpenos (*limoneno* 94.0%, *α-pineno* 0.54%, *sabineno* 0.74%, *β-mirceno* 1.18%), seguido de compuestos oxigenados como los alcoholes (*linalol* 0.89% y *α-terpineol* 0.06%) y aldehídos (*citral-Z* 0.09%, *citral-E* 0.14%, *citronelal* 0.07%). El análisis de las mezclas hidrogenadas, mediante HRGC-FID-MS, reveló la presencia de más de veinte componentes, principalmente los productos de hidrogenación del *limoneno*, *citral*, *linalol*, *β-mirceno*, *sabineno* y *β-ocimeno*. El *α-pineno* y aldehídos alifáticos no reaccionaron bajo estas condiciones. También la aparición del *α-terpinoleno*, y el aumento de la concentración del *γ-terpineno* de 0.05% a 0.15% en los aceites modificados por isomerización. El Citral (E y Z) se convirtió en citronelal (0.06 hasta 0.12%) y dihidrocitronelal (0.06-0.16%). El linalol se transformó en 3,7-dimetil-l-octen-3-ol (0.42 a 0.63%) y 3,7-dimethyloctan-3-ol (0.11-0.32%). Además de los



dobles enlaces, endo y exo, en el limoneno, constituyen los principales productos (hasta 95%) en los aceites de naranja hidrogenados. La concentración de productos hidrogenados aumentó de 62.78% a 89.76% cuando la temperatura se redujo de 80°C a 60 °C, a una concentración de catalizador de 0.5% (w / w). Se observó un cambio más pequeño con 0.75% (w / w) de catalizador.

Reverchon E. (1997a, 1997b), utilizó CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas para desorber *limoneno*, *linalol* y sus mezclas desde gel de sílice para simular la desterpenación de aceites de la cáscara de cítricos. Estudió la influencia de la presión, temperatura, flujo de CO<sub>2</sub> y la carga del soluto en el proceso de desorción. La selectividad máxima se obtuvo operando a 40 °C, 0.1 kg/kg de carga y en dos etapas sucesivas de presión. El primer paso se realizó a 75 bares y produjo la desorción selectiva de limoneno; el segundo se realizó a 200 bares y aseguró una desorción rápida de linalol. Las isothermas de desorción se obtuvieron partir de los datos de desorción. La ecuación de Langmuir proporciona la mejor representación de los datos experimentales para los compuestos individuales y para sus mezclas. El proceso de desorción supercrítico fue modelado con éxito utilizando un modelo de equilibrio basado en la integración de los balances de masa diferenciales. La desorción de compuestos individuales y de mezclas limoneno-linalol fue bastante bien ajustado.

Reverchon, Lamberti y Subra (1998), realizaron el modelado y simulación de la adsorción supercrítica de una mezcla compleja conformada por trece terpenos, que es característico en los aceites esenciales de cáscaras, que fueron adsorbidos simultáneamente sobre gel de sílice a partir de CO<sub>2</sub> supercrítico. Considerando la similitud del comportamiento durante el proceso de adsorción, dividieron en cuatro pseudo-componentes, para proponer un modelo de equilibrio basado en balances diferenciales de masa para las fases fluida y sólida. Utilizaron el método de Wendroff para realizar la integración numérica de las cuatro ecuaciones diferenciales parciales resultantes del modelado. La molécula computacional se modeló con respecto al método original, adoptando una molécula de geometría variable para evitar oscilaciones numéricas en la solución del problema. El tiempo de penetración y la concentración máxima de los cuatro pseudo-componentes fueron bien modelados. El desplazamiento consecutivo de los diversos pseudo-componentes por aquellos adsorbido más fuertemente también fue bien descrito

por el modelo propuesto en comparación con los datos experimentales. También propusieron la simulación del perfil de concentración de los pseudo-componentes a lo largo del lecho de adsorción al aumentar los tiempos de procesamiento.

Berna, Tárrega, Blasco y Subirats (2000), analizaron la influencia de la altura del lecho de partículas sobre la cinética de extracción con fluidos supercríticos (SFE) del aceite esencial de cáscara de naranjas deshidratadas. El diseño experimental consideró, para las mismas condiciones, variar ampliamente la altura de las partículas. Estos experimentos fueron realizados en diferentes escalas con volúmenes de extracción de 0.5 y 5 L. Utilizaron el modelo de flujo extendido de Sovova para interpretar los resultados experimentales. Comprobaron un fenómeno apenas perceptible en los experimentos, que la formación de masas de partículas puede distorsionar el proceso debido a su contenido en aceite, lo que aumenta la resistencia a la transferencia de masa dentro de la partícula. Además, algún reordenamiento de las partículas puede tener lugar debido a las diferentes densidades de las dos fases y un cierto efecto de arrastre ejercido sobre las partículas por el fluido. Esta situación puede causar una falta de homogeneidad en el fluido, reduciendo aún más la eficacia del proceso. Por lo tanto, concluyen que donde hay flujo homogéneo la altura del lecho tiene muy poco efecto, al menos en la misma escala de operación.

Castelan, Bolzan y Machado (2005), abordan la extracción del aceite esencial a partir de matrices vegetales con fluidos supercríticos, afirmando que es una tecnología prometedora que todavía está buscando un método económico para reciclar el dióxido de carbono denso ( $\text{CO}_2$ ). El uso del proceso de separación por membrana de ósmosis inversa puede ser una alternativa para evitar la etapa de despresurización intensa que es necesario para la recuperación de los extractos. Las membranas exhiben permeabilidad satisfactoria para la filtración supercrítica  $\text{CO}_2$ , con muy buena resistencia bajo las condiciones experimentales de operación severas. En este trabajo, se aplicaron cuatro membranas de ósmosis comerciales y nano-filtración para llevar a cabo la separación de limoneno y dióxido de carbono supercrítico. Las pruebas se llevaron a cabo bajo una presión de 12 MPa, una presión transmembrana de 0.5 MPa y una temperatura de 40 °C. Se midieron el factor de retención de limoneno, los flujos de  $\text{CO}_2$  puro y de limoneno+ $\text{CO}_2$ . El valor más alto del factor de retención para el limoneno estaba por encima de 0.94.

Ferhat, Meklati, Smadja y Chemat (2006), explican sobre el Microondas Clevenger o Microondas de Destilación Acelerada (MAD), que es una combinación del calentamiento por microondas y la destilación, que se realiza a presión atmosférica sin adición de agua o cualquier disolvente. El aislamiento y la concentración de compuestos volátiles son realizadas en una sola etapa. Utilizaron cáscara fresca de naranja como materia prima. La hidrodestilación convencional (HD) y la técnica MAD que utiliza equipo de Clevenger se compararon en términos de tiempo de extracción, los rendimientos, la composición química y calidad del aceite esencial, la eficiencia y costes del proceso. La extracción de los aceites esenciales de las cáscaras de naranja con MAD fue mejor en términos de ahorro de energía, tiempo de extracción (30 min frente a 3 h), fracción oxigenada (11,7% frente a 7,9%), el rendimiento del producto (0,42% frente a 0,39%) y la calidad del producto. Las cáscaras de naranja tratados por MAD y HD fueron observadas por microscopía electrónica de barrido (SEM), donde las micrografías proporcionan evidencia de apertura más rápida de las glándulas de aceites esenciales tratados por MAD, en contraste con la hidrodestilación convencional.

Nwobi, Ofoegbu y Adesina (2006), estudiaron a las semillas de naranja dulce africanas, obtenidas de los descartes de las frutas y preparados para su uso por la eliminación del revestimiento, secado al sol y molido. Utilizando extracción con éter de petróleo, obtuvieron un aceite de color amarillo dorado y que se caracterizó fisicoquímicamente. Además; utilizando un espectrofotómetro Génesis FTIR se realizó el análisis espectroscópico. Se obtuvo un rendimiento de aceite del 36%. Los resultados muestran alto grado de insaturación, presencia de una cantidad razonable de los ácidos grasos libres, marcado nivel de exceso de grasa, índice de refracción (1.47 a 25 °C), alto nivel de índice de acidez 82% - presencia de ácido palmítico, esteárico, oleico y trazas de ácido linoleico - y de manera interesante, la ausencia de ácidos linolénico, mirístico y araquídico. La miscibilidad del aceite se determinó mediante la observación física de la mezcla uniforme de la muestra de aceite en ácido (HCl), álcali (NaOH), solución hidrogenada de carbonato de sodio, solución de carbonato, éter y agua (a temperatura ambiente, 40 °C, 60 °C, 80 °C y 100 °C). El bajo valor de la temperatura de congelación del aceite dio una indicación de que el aceite puede ser manejado en muchas regiones geográficas con independencia de la diferencia en los valores de temperatura de dichas regiones.

Arce, Pobudkowska, Rodríguez y Soto (2007), utilizaron un líquido iónico como disolvente para la desterpenación de aceites esenciales de cítricos por extracción líquido-líquido. El aceite esencial fue simulado como la mezcla binaria (limoneno + linalol), los datos del equilibrio *limoneno + etilsulfato linalol + 1-etil-3-metilimidazolio* ([emim] [EtSO<sub>4</sub>]) fueron medidos experimentalmente a 298.15 y 318.15 K. La técnica experimental se basa en el análisis directo del equilibrio de fases mediante <sup>1</sup>H NMR, que permite el análisis cuantitativo de los tres compuestos. Los ratios y la selectividad de distribución del linalol se calcula a partir de datos experimentales. Los valores ligeramente más grandes de estos parámetros se encuentran en la temperatura más baja. Utilizaron el modelo NRTL para correlacionar los datos experimentales, donde el parámetro no aleatorio ( $\alpha$ ) se fijó a 0.1, 0.2, y 0.3, y los mejores resultados se obtuvieron con  $\alpha = 0.1$ . La correlación se realizó para cada dato de temperatura establecida y también para ambos conjuntos de datos, en todos los casos obtuvieron la correlación adecuada.

Yáñez, Lugo y Parada, (2007), reportan los resultados del aceite esencial de la cáscara de la naranja, que fue obtenido con hidrodestilación asistida por radiación de microondas (HDMO). Mediante Cromatografía de Gases de Alta Resolución (CGAR) permitió identificar al limoneno con un 90.93%, como el componente volátil mayoritario del aceite esencial.

Danielski, Brunner, Schwänke, Zetzi, Hense y Donoso, (2008), reportan resultados para la desterpenación de aceite de cáscara de mandarina, obtenido por prensado en frío, fueron investigados los procesos de extracción en contracorriente y ad-/de-/sorción con CO<sub>2</sub> supercrítico. Refieren que el aceite de cáscara de mandarina (*Citrus reticulata*) se compone de más de 98 % en peso de terpenos, y una pequeña fracción de los componentes oxigenados son responsables de su olor característico. La fracción de terpeno está compuesta principalmente de limoneno y las fracciones de aroma oxigenados se compone principalmente de linalol y decanal. La eliminación de los terpenos se debe realizar con el fin de aumentar el tiempo de almacenamiento de los aceites de cítricos. Los experimentos a contracorriente se llevaron a cabo con presiones que van desde 8.5 a 10.0MPa, a 50 y 60 °C. Los componentes evaluados fueron desorbidos de gel de sílice y los mejores resultados de fraccionamiento se obtuvieron a 40 °C, 25 wt % de aceite de carga en dos etapas secuenciales de presión.

Gramajo, Cases y Sólamo (2008), reportan datos del equilibrio Líquido-Líquido para el sistema ternario {agua (1) + linalol (2) + limoneno (3)} a  $T = (298.15, 308.15 \text{ y } 318.15 \pm 0.05) \text{ K}$ . Analizaron los productos orgánicos por cromatografía de gases usando un detector de ionización de llama, mientras que el agua se cuantificó usando un detector de conductividad térmica. Evaluaron el efecto de la temperatura sobre el equilibrio. Los datos experimentales para la mezcla ternaria se comparan con los valores calculados por los modelos termodinámicos NRTL, UNIQUAC y UNIFAC, encontraron que los modelos UNIQUAC y NRTL proporcionan una buena correlación de la curva de solubilidad a estas tres temperaturas, el modelo NRTL proporciona un mejor ajuste de los valores calculados con los experimentales. El modelo UNIFAC proporciona resultados pobres, ya que predice una región heterogénea mayor que el observado experimentalmente.

Raeissi, Diaz, Espinosa, Peters y Brignole (2008), realizaron un estudio para investigar la superioridad del etano en comparación con el  $\text{CO}_2$  como disolvente de extracción supercrítica para la desterpenación de aceites cítricos. Desarrollaron un programa informático riguroso para las condiciones operativas de la columna de extracción optimizada para minimizar la recirculación de disolvente. Utilizaron la ecuación de estado SRK como modelo termodinámico, después de la optimización de sus parámetros de interacción binarios ajustados a una combinación de diferentes conjuntos de datos de la literatura. Una investigación de los efectos de diferentes variables de proceso sobre el grado de extracción reveló las relaciones complicadas e interconectadas entre las variables y eficiencias de extracción. Sin embargo, para el proceso de desterpenación, en particular, los beneficios de una mayor solubilidad más que una mayor selectividad, los aumentos en temperatura, presión, relación de disolvente a alimentación y la tasa de reflujo, todos parecen favorecer la separación. Para comparar el rendimiento de etano y  $\text{CO}_2$  en la desterpenación del aceite de naranja, calcularon y compararon las selectividades para los dos disolventes de separación. En comparación con el  $\text{CO}_2$ , etano es el mejor disolvente para componentes cítricos, traducido en la disminución de la relación masa-disolvente / alimentación-etano cuando los procesos se comparan a la misma presión reducida. Sin embargo, estos no son los únicos beneficios de etano sobre  $\text{CO}_2$ . A medida que la presión crítica del etano es menor, las presiones de funcionamiento absolutos de columnas de etano pueden ser menor.

Revuelta, Mosquera y Cuba (2008), refieren que: *“los desechos de naranja pueden ser un importante subproducto en las plantas procesadoras para obtener el jugo y sus aceites esenciales. Varios parámetros bromatológicos, tanto del material fresco como del fermentado, fueron investigados para caracterizar el potencial nutricional y fermentativo de los desechos de naranja con vistas a la producción de ensilajes. El ensilaje mixto de desecho de naranja–leucaena presentó un alto contenido de alcohol. Por otra parte, el tratamiento que emplea urea al 0,5 % y el de la proporción desecho de naranja–pescado (2:1) mostraron adecuadas propiedades químicas y podrían ser recomendados a los productores”.*

Rezzoug y Louka (2009), investigaron la mejora de la extracción de aceite de cáscara de naranja a través de un proceso termomecánico intensificado: la caída de presión controlada instantánea (proceso DIC), que consiste en someter la cáscara de naranja por un corto tiempo a una presión de vapor, seguido de una descompresión instantánea a vacío de 50 mbar. Estudiaron los efectos combinados de la presión de vapor (1-7 bar, que corresponde a una temperatura comprendida entre 100 y 162 °C, respectivamente), tiempo de procesamiento (0.3 - 3.7min) y el contenido de humedad inicial de la cáscara de naranja antes de la extracción termomecánica del aceite (9.8 a 60.2% en base seca). Las condiciones óptimas seleccionadas fueron: presión de vapor: 6.6 bar, tiempo de procesamiento: 3.68min, contenido de humedad inicial: 53.6% base seca. El rendimiento estaba cerca del valor predicho (99%) calculado a partir del modelo de superficie de respuesta, indicó que la performance del proceso de extracción por DIC es claramente más rápida que el método de destilación de vapor convencional.

Lohrasbi, Pourbafrani, Niklasson y Taherzadeh (2010), realizaron el diseño del proceso y el análisis económico de una biorefinería para el tratamiento de residuos de cítricos (Citric Waste). El CW se hidroliza usando ácido sulfúrico diluido y luego es procesado para producir limoneno, etanol y biogás. El costo total para el proceso de etanol, caso base con capacidad de 100 000 toneladas-CW/año se calculó como 0.91 \$/ L, suponiendo 10 \$/ tonelada y los costos de transporte de CW a la planta. Sin embargo, este precio es sensible a la capacidad de la planta. Además; el coste de producción de etanol es sensible a los costes de transporte de CW. El aumento de este costo de 10 a 30 USD / tonelada para el caso base se traduce en el aumento de los costos de etanol a partir de 0,91 a 1,42 USD / L.

Martín M., Siles, Chica y Martín A. (2010), mediante sus investigaciones recientes también han demostrado que los residuos de cáscara de naranja es un recurso potencialmente valioso que se puede desarrollar en productos de alto valor como el metano. Después de un tratamiento previo para extraer D-limoneno, la digestión anaerobia de los residuos de cáscara de naranja se evaluó en laboratorio y escala piloto en condiciones mesófilas y termófilas. El traslado del 70% de D-limoneno se alcanzó con pre-tratamiento. Los resultados de las condiciones termófilas son más eficientes para el tratamiento de estos residuos, donde la tasa de producción de metano y la biodegradabilidad fueron más altos que a temperatura mesofílica. A escala piloto, se utilizó un reactor termofílico tipo CSTR operando en modo semi-continuo. La OLR (Organic Loading Rate) se encontró que está en el rango de 1.20 a 3.67 kg DQO / m<sup>3</sup>; el rango más adecuado para trabajar en condiciones estables en el SRT (Solid Retention Time) es de 25 días. El coeficiente de rendimiento de metano encontrado era 0.27 a 0.29 L CH<sub>4</sub> / g DQO, la biodegradabilidad en 84-90% bajo estas condiciones. La acidificación se produjo en el valor más alto de OLR.

Pourbafrani, Forgács, Sárvári, Niklasson y Taherzadeh (2010), investigaron técnicamente la factibilidad de un proceso integrado para la producción de etanol, biogás, pectina y limoneno a partir de desechos de cítricos (CWs). Estos CWs se hidrolizaron con ácido diluido en un reactor de planta piloto equipada con un drenaje explosivo. El mejor rendimiento de azúcar (0.41 g / g-total de CWs seco) se obtuvo a 150 °C y 6 min tiempo de residencia, y se alcanzó una alta solubilización de la pectina presente en la CWs, donde el 77.6% del contenido total de pectina CWs podría ser recuperado por la recuperación del disolvente. El grado de esterificación y cenizas contenido en la pectina fue de 63.7% y 4.23%, respectivamente. Además; el limoneno del CWS se eliminó eficazmente a través de los hidrolizados. Los azúcares presentes en los hidrolizados fueron convertidos en etanol utilizando la levadura del pan, obteniendo un rendimiento de etanol de 0.43 g / g de los azúcares fermentables. Entonces, la vinaza y los materiales sólidos restantes del CWS hidrolizados fueron digeridos anaeróbicamente para obtener biogás. En resumen, una tonelada de CWs con 20% en peso seco resultó en 39.64 L de etanol, 45 m<sup>3</sup> metano, 8.9 L de limoneno, y 38.8 kg de pectina.

Ceron y Cardona, (2011), resumen: *“los resultados de la extracción de aceite esencial y pectina a partir de la cascara de naranja (Citrus sinensis O.) como un*

*proceso integral. El proceso de extracción fue realizado utilizando un simulador comercial adaptándose al proceso real. Se realizaron pruebas experimentales con un kilogramo de cáscara de naranja procesado a las mismas condiciones de la simulación con el fin de comparar los rendimientos obtenidos, logrando una concordancia aceptable. Posteriormente se escaló el proceso a una tonelada. Como resultado no solo se demuestran las ventajas del proceso integral, sino también la posibilidad de su implementación a nivel industrial. Se concluye además que las técnicas de simulación son una herramienta poderosa que permite minimizar tiempo, costos y experimentación en el diseño de procesos como los de extracción de aceite esencial y pectina”.*

Martins, Sbaite, Benites y Maciel (2011) caracterizaron termo-analíticamente tres aceites esenciales (naranja, hierba de limón y albahaca) utilizando técnicas de termogravimetría (TG/DTG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). El análisis por TG/DTG proporcionó información sobre la estabilidad térmica del aceite esencial, se correlacionaron los datos con la ecuación de Arrhenius para obtener los parámetros cinéticos de evaporación, incluyendo: energía de activación ( $E_a$ ), y el factor de frecuencia ( $A$ ). El análisis de DSC se realizó en un intervalo de temperatura de -150 a 300 °C y mostraron la presencia de picos endotérmicos relacionados con el proceso de evaporación para los aceites. La importancia de la caracterización térmica de los aceites esenciales es impulsar nuevos desarrollos tecnológicos para abastecer la demanda del mercado para nuevos productos.

Langa, Palavra, Nieto y Mainar (2012), obtuvieron valores de densidad  $\rho$ , compresibilidad isotérmica  $\kappa_T$  y el coeficiente de dilatación cúbica  $\alpha_p$ , para el limoneno y b-pineno, de componentes puros y de nueve composiciones diferentes, a cinco presiones de 20 a 40 MPa, y seis temperaturas de 283.15 a 358.15 K. La incertidumbre experimental para  $\rho$ ,  $\kappa_T$  y  $\alpha_p$  fueron respectivamente  $\pm 0,5 \text{ kg.m}^3$ ,  $\pm 14 \text{ TPa}^{-1}$ , y  $\pm 0.005 \text{ K}^{-1}$ , con  $k = 2$  para todos ellos. El comportamiento de la densidad con la temperatura y presión fue el esperado. Los valores de  $\kappa_T$  y  $\alpha_p$  aumentan con la temperatura y disminuyen con el aumento de la presión. Ecuaciones de estado, SAFT convencional y PC-SAFT, se aplicaron para predecir las densidades de la mezcla. Las mejores predicciones se lograron con PC-SAFT.

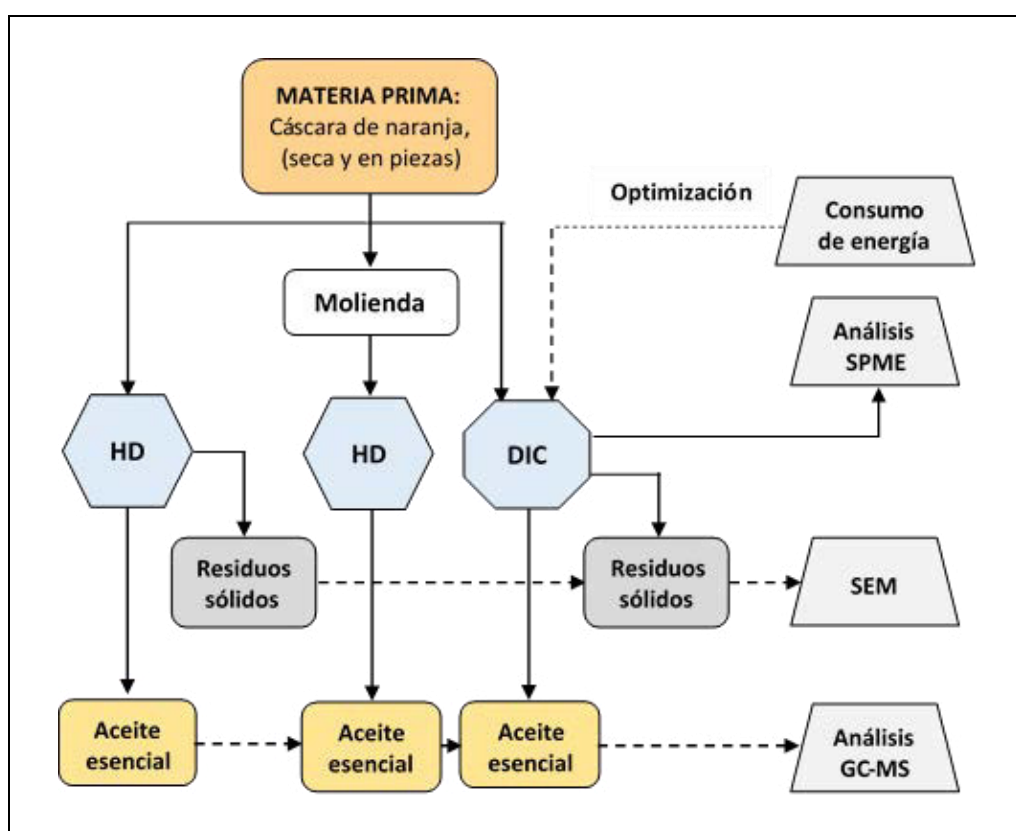


Rezzadori, Benedetti y Amante (2012), describen que la producción de jugo de naranja a nivel industrial conduce a una cantidad considerable de residuos sólidos y líquidos (alrededor 8-20 millones de toneladas anuales, a nivel mundial), que todavía se utiliza como un complemento en la agricultura. En general, los residuos de naranja no tienen valor económico, aunque su composición es rica en azúcares solubles, celulosa, hemicelulosa, pectina y aceites esenciales que podrían formar la base para varios procesos industriales. En este estudio, se proponen alternativas tecnológicas basadas en la información y los datos disponibles en la literatura, y que considera los conceptos de tecnologías limpias, con miras de implantar instalaciones industriales que puedan utilizar dichos materiales, con el fin de aportar un valor agregado a los sólidos y líquidos residuales, proporcionando beneficios ambientales. Las aplicaciones posibles incluyen el consumo humano, fertilizantes, piensos, el carbón, la adsorción de compuestos químicos, la producción de bioaceite y extracción de aceites esenciales y pectina.

Oliveira C.M. et al. (2013), reportan datos experimentales y de simulación del equilibrio líquido-líquido a 298.2 K para sistemas compuestos por limoneno, carvona y etanol hidratado con cinco niveles diferentes de agua en el disolvente. Los datos experimentales se correlacionaron con los modelos UNIQUAC y NRTL, ambas ecuaciones termodinámicas proporcionan una buena calidad descriptiva. Los parámetros de correlación presentan desviaciones significativas menores de 0.0037, entre los datos calculados y experimentales, obtenidos para los sistemas con mayor contenido de agua en el disolvente. Los resultados experimentales mostraron que conforme aumenta el contenido de agua en la fase de disolvente, los valores de los coeficientes de distribución del limoneno y carvona disminuyeron. Sin embargo, el compuesto oxigenado exhibió un mayor valor del coeficiente de distribución. La adición de agua al sistema influye en la región de separación de fase, y el aumento del contenido de agua en el disolvente es responsable de la factibilidad del proceso de dewatering del aceite esencial, usando etanol.

Allaf, Tomao, Besombes y Chemat (2013), afirman que las cáscaras de los cítricos tienen estructura de permeabilidad que impiden una fácil extracción del aceite esencial (EO). Utilizando cáscaras molidas y en trozos, comparan y modelan procesos de hidrodestilación (HD), obteniendo diferencias significativas en términos del rendimiento de extracción del EO de 1.628 g /100 g-materia seca molida y de

0.197 g / 100 g-materia seca en trozos. Realizaron la extracción del EO través de la caída de presión controlada instantánea (DIC), un tratamiento termomecánico que permite la extracción del EO, ver Fig. 2.1. Los parámetros DIC fueron optimizados a través de una respuesta estadística teniendo en cuenta el consumo de energía resultante con un rendimiento de  $1,66 \pm 0,045$  g / 100 g MS. El EO extraído a través de HD y en condiciones DIC se analizó con cromatografía de gases. Un examen de la estructura sólida se logró con microscopía electrónica de barrido (SEM), mostrando una expansión muy importante de la estructura después del proceso DIC mientras que la generada con HD colapsó y la estructura se redujo.

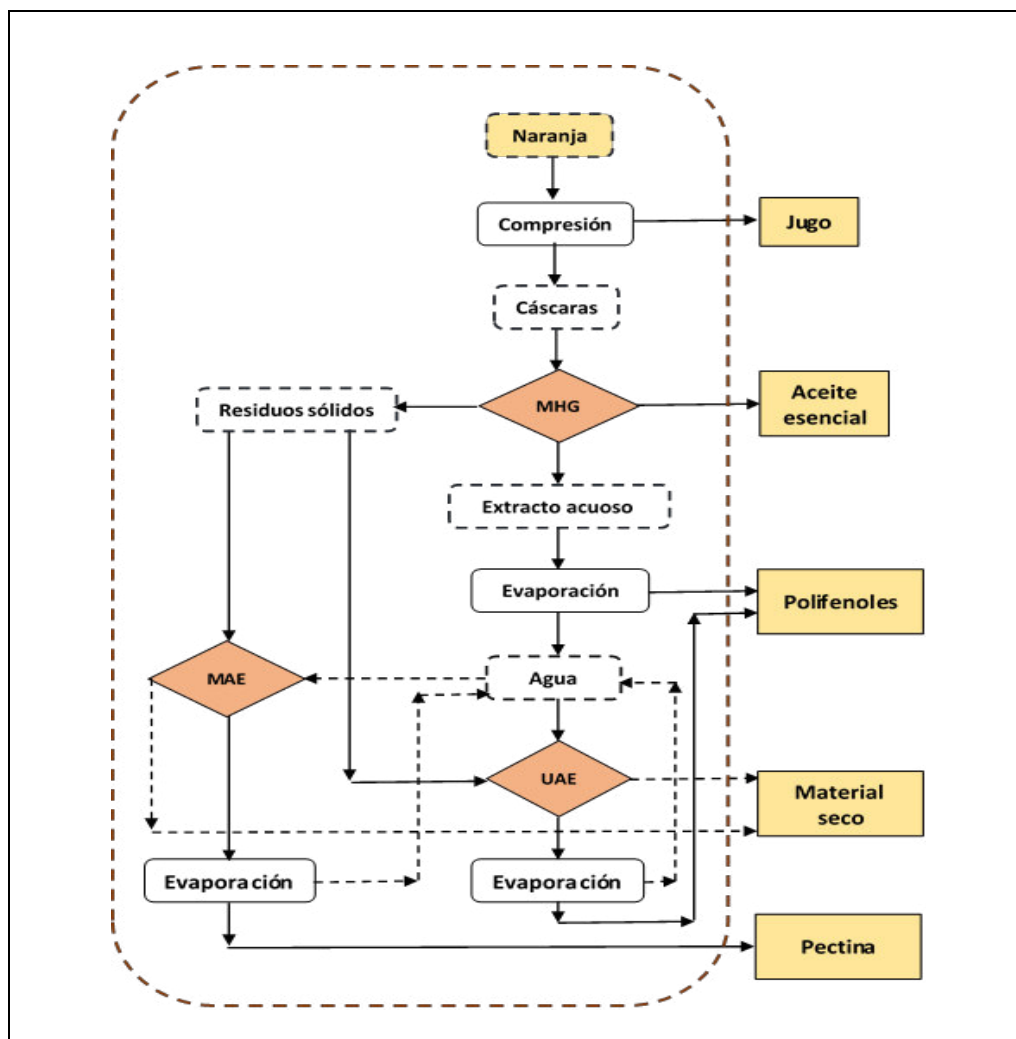


**Figure 2.1.** Protocolo del tratamiento de la cáscara de naranja para la extracción de aceite esencial. (Ref.: adaptado, y traducido, de Allaf T., 2013).

Lopresto, Petrillo, Casazza, Aliakbarian, Perego y Calabró (2014), para optimizar la extracción de D-limoneno de cáscaras de limón desechadas, estudiaron el uso de un disolvente no convencional (Hexano) a alta presión y temperatura, la influencia del tiempo de extracción y la relación M (matriz/disolvente). El rendimiento de *D-limoneno* se analizó mediante un enfoque estadístico aplicado a un diseño factorial completo de tres niveles ( $3^3$ ). El mayor

rendimiento de 3.56% fue alcanzado cuando la extracción se realizó con M (1:4) a 150 °C y durante 30 min. Los resultados experimentales se ajustaron mediante una ecuación polinómica de segundo orden. Los efectos de secado de pretratamiento y tamaño de partícula también son evaluados. La eficacia de este innovador método en la extracción de aceites esenciales ha sido evaluada y comparada a la extracción Soxhlet convencional. La extracción a alta presión y alta Temperatura (HPTE) era mejor que la extracción Soxhlet, incluso con baja relación matriz/solvente de (1: 4) en términos de ahorro de energía (0.6 kW\_h vs 2,5 kW\_h), tiempo de extracción (30 min vs 4 h) y rendimiento del producto (2.97% vs 0.95%).

Boukroufa, Boutekedjiret, Petigny, Rakotomanomana y Chemat (2015), estudiaron el proceso de extracción de aceite esencial, polifenoles y pectina de la cáscara de naranja, optimizado por el uso combinado de microondas, la tecnología de ultrasonido sin añadir ningún disolvente y el agua reciclada de cáscaras de cítricos "*in situ*", que permitieron obtener compuestos de alto valor añadido en el tiempo más corto y permite hacer un lazo cerrado utilizando sólo los recursos naturales proporcionados por la planta, haciendo que el proceso sea intensificado en un lapso corto de tiempo y con ahorro de energía, limpio y con una cantidad reducida de aguas residuales, ver en la Fig. 2.2 un esquema representativo. La extracción del aceite esencial por Hidrodifusión en Microondas y Gravedad (MHG) se ha optimizado y comparado con la destilación de vapor (SD). Obtienen cambios significativos en el rendimiento:  $4.22 \pm 0,03\%$  y  $4.16 \pm 0,05\%$  para MHG y SD, respectivamente. Después de la extracción del aceite esencial, se utilizó el agua residual como disolvente para extraer polifenoles y la pectina de los residuos del proceso MHG. Los polifenoles fueron obtenidos con extracción asistida por ultrasonido (UAE) y por extracción convencional (CE). Mediante la metodología de la superficie de respuesta (RSM) investigaron la influencia de las variables del proceso UAE, las condiciones optimizadas de energía de ultrasonido y la temperatura fueron  $0.956 \text{ W / cm}^2$  y  $59.83 \text{ }^\circ\text{C}$ , dando un rendimiento de  $50.02 \text{ mg}$  de polifenoles GA /  $100 \text{ g}_{\text{ms}}$ , que comparado con el proceso CE la UAE dio un incremento del 30% en el rendimiento Total de Compuestos Phenolicos (TPC). La pectina se extrajo por extracción asistida convencional y microondas, esta técnica da un rendimiento máximo del 24.2% para la energía de microondas de 500 W en sólo 3 minutos, mientras que la extracción convencional da 18.32% en 120 min.



**Figure 2.2.** Protocolo para el tratamiento integral de las cáscaras de naranja.  
(Ref.: adaptado, y traducido, de Boukroufa M., 2015).

Danon, Gryp, Schwarz y Görgens (2015), abordan la producción del dipenteno (d-limoneno) mediante pirólisis de neumáticos desechados, la discusión se divide en tres partes: (1) el mecanismo de formación del dipenteno desde poli-isopreno, (2) los rendimientos de dipenteno reportados de estudios experimentales, y (3) la separación y purificación del dipenteno, obtenido de un aceite derivado de las llantas. El dipenteno se forma a través de una reacción de ciclización intramolecular de los radicales alílicos formados por escisión aleatoria de los enlaces con respecto a los dobles enlaces en las cadenas de poli-isopreno. La dimerización de dos moléculas de isopreno para formar dipenteno ocurre bajo condiciones pirolíticas, especialmente a temperaturas más altas, transformando el dipenteno en isopreno o compuestos aromáticos. Las condiciones operativas, el tipo de pirólisis y de los neumáticos, influyen significativamente en el rendimiento de dipenteno. La

temperatura de pirólisis es la variable más importante, los rendimientos máximos de dipenteno se obtiene con rangos de 400 y 500 °C.

El proceso de pirólisis al vacío y aditivos básicos han sido propuestos como un medio para mejorar aún más este rendimiento, pero se requieren resultados adicionales para confirmar esta conclusión. Por lo menos el 2.5% en peso de un neumático libre de acero se puede convertir en dipenteno, (Stanciulescu e Ikura, 2006; Pakdel, Magdalena y Roy, 2001; Quek y Balasubramanian, 2013),

Goncalves D., Teschke, Koshima, Goncalves C., Oliveira y Rodríguez (2015), estudiaron el equilibrio de fases en sistemas reales compuestos de aceite esencial crudo de naranja y de disolventes hidroalcohólicos (mezclas de etanol y agua), donde los parámetros de interacción binaria UNIQUAC y NRTL disponibles en la literatura se probaron sin éxito para la descripción de las composiciones de fase. Para obtener parámetros fiables que proporcionan una buena descripción de la composición de fase y puedan utilizarse para la simulación computacional, los datos de equilibrio líquido-líquido para modelar el sistema compuesto de limoneno, linalol, etanol y agua a 298.2 K fueron determinados y utilizados para ajustar nuevos parámetros de interacción binarios para los modelos termodinámicos UNIQUAC y NRTL. El aumento en la composición de los compuestos oxigenados en el sistema resultó en un aumento de la solubilidad de estos compuestos oxigenados y una consiguiente disminución de la selectividad disolvente. El nuevo conjunto de parámetros proporciona una representación satisfactoria de la data experimental, con desviaciones globales de hasta una proporción en masa 0.0031 en el proceso de predicción, lo que indica que estos parámetros pueden ser muy útiles en la optimización del proceso de fraccionamiento por simulación computacional.

Calabro, Pontoni, Porqueddu, Greco, Pirozzi y Malpei (2016), analizaron a escala de laboratorio la posibilidad de utilizar OPW (Orange Peel Waste) como un sustrato para la digestión anaerobia en la codigestión con residuos orgánicos municipales, verificando el efecto sobre la producción de metano en la cada vez mayor concentración del aceite esencial de naranja (bien conocido por sus propiedades antioxidantes que pueden inhibir la actividad de la biomasa) y obteniendo información sobre el comportamiento de D-limoneno que es el componente principal del EO, durante la digestión anaerobia. Los resultados indican que OPW puede producir hasta 370 L<sub>n</sub> CH<sub>4</sub> / kg Sólidos Volátiles (VS) en

condiciones mesófilas y hasta aproximadamente 300 L<sub>n</sub> CH<sub>4</sub> / kg VS en condiciones termófilas. La presencia de cada vez más altas concentraciones de EO inhibe temporalmente la metanogénesis, pero de acuerdo con los resultados de las pruebas por lotes, la producción de metano se reinicia mientras que el D-limoneno es parcialmente degradado a través de una vía que requiere su conversión en p-cimeno como el principal intermedio.

Franco, Ramirez, Palou y Lopez (2016), evaluaron el efecto de diferentes parámetros del proceso de Extracción Asistida por Microondas (MAE), en el rendimiento de la extracción del aceite esencial (EO) de la cáscara de naranja. Asimismo; la descripción y simulación de este proceso con modelos matemáticos basados en los fundamentos de transferencia de masa. Para la evaluación de los parámetros del proceso y sus efectos sobre el rendimiento de EO, diferentes extracciones se llevaron a cabo siguiendo un diseño factorial de dos niveles diferentes de cáscara de naranja: forma de las partículas (esferas o placas) y contenido de humedad, así como la potencia del microondas (360 - 540 W). Los resultados demostraron que el tamaño de partícula, contenido de humedad, y su interacción afectan significativamente ( $p < 0.05$ ) el rendimiento obtenido y tenía una influencia en el mecanismo de extracción. Valores de los parámetros del modelo asociados a los coeficientes de transferencia de masa ( $K_1$  y  $K_2$ ) indicaron que la difusión fue el proceso que define la velocidad de extracción.

### 2.2.2 Estudios realizados en el país

La experiencia en aceites esenciales al nivel del país es más reciente y menos extensa que los trabajos internacionales. Sin embargo, cabe resaltar los avances realizados. El aceite esencial de naranja obtenido a partir de su cáscara, mediante hidroextracción con flujo continuo de vapor, no es refinado ni concentrado y es considerado como un subproducto. Además; hasta la actualidad no existen normas estandarizadas de las características y composición para el aceite esencial de naranja, ni de su producto principal Limoneno, que sirva como referencia de su genuinidad y calidad con respecto al procedente de otros orígenes.

Palomino y Cerpa (1999), plantean el modelado para la hidrodestilación del aceite esencial de las hojas de la muña (*Minthostachys Setosa* L.) considerando que la “exudación es una difusión intrapartícula del aceite esencial en el vapor

*penetrante de la matriz herbácea. La vaporización del aceite liberado se asumió como un fenómeno cinético, representado por una velocidad de primer orden con respecto a la concentración en el equilibrio del aceite vaporizado en el vapor de agua. Se relacionó la vaporización con la difusión intrapartícula, a través de un factor de efectividad de extracción, análogo al módulo de Thiele, usado para la reacción heterogénea en un sólido poroso. Se despreció la difusión externa por convección y sólo los procesos internos controlaban el proceso".* Este modelado posee algunas limitaciones en su fundamento: el aceite esencial se encuentra mayoritariamente en los tricomas glandulares superficiales y no en el interior de las hojas, como fue asumido; la vaporización instantánea depende del equilibrio de las fases formadas y no es un término arbitrario o empírico.

Arroyo G. (2002), desarrolló una investigación para seleccionar las condiciones que permitan la producción de enzimas pectinasas, a partir de cáscaras de naranja, empleando *Actinomyces naeslundii*. Los nutrientes utilizados fueron: cáscara de naranja, sulfato de amonio, úrea, sulfato ferroso, cloruro de calcio, cloruro de sodio, sulfato de magnesio y carbonato de sodio; en matraces Erlenmeyer de 150 mL para un medio experimental de pH 7.0 a 37 °C y 300 rpm por 5 días, obteniendo la máxima producción de enzimas, con las concentraciones siguientes: cáscara de naranja 16.7 g / L, sulfato de amonio 5 g /L y sulfato ferroso 0.013 g/ L, obteniendo 0.65 U.I. / mL de actividad enzimática, en tres días de biotransformación.

Palomino-Infante A. (2002a, 2002b), con apoyo del CONCYTEC y la UNMSM, con el grupo de investigación que lidera está desarrollando la tecnología para la extracción de oleorresinas y aceites esenciales, usando fluidos supercríticos. A la fecha indicada estaban concluyendo el módulo I (unidad de extracción supercrítica), la cual es una columna de alta presión diseñada para soportar hasta 213 bares de presión. Los otros dos módulos, en proceso de desarrollo, son el módulo de expansión y el módulo de separación de aceites esenciales. El equipo experimental integrado será sometido a pruebas exigentes antes de ser usada en el proceso. La motivación del trabajo se centra en la necesidad de generar una tecnología de frontera usando recursos localmente disponibles y a bajo costo para su posterior transferencia al sector industrial concernido con el aprovechamiento racional de nuestros recursos naturales, ([www.vrinvestigacion.unmsm.edu.pe](http://www.vrinvestigacion.unmsm.edu.pe), 2003).

Reátegui y Palomino (2005), reportan los resultados de un estudio experimental de los parámetros operacionales a escala piloto para la hidroextracción del aceite esencial de naranja, utilizando cáscara desechada de los puestos de venta de jugos de naranja en la ciudad de Lima; los resultados reportados fueron: *limoneno* (95.5%), *mirceño* (2.0 %), *a-pineno* (0.48 %), *b-pineno* (1.03 %), *decanal* (0.43%).

Ruiz y Saavedra (2007), evaluaron los parámetros de funcionamiento para un equipo de extracción sólido-líquido en la extracción de aceite esencial de naranja, utilizaron una mezcla cáscara de naranja-alcohol etílico. Reportan que *“la relación (S/L) óptima de operación es 0.040 (g cáscara.naranja/mL.etanol), un rendimiento en aceite esencial de 0.84 % para la cáscara de naranja, un tiempo de 84 minutos y con un tamaño de partícula de 0.6068 cm. Posteriormente realizaron pruebas a nivel planta piloto, utilizando un extractor sólido-líquido, considerando los siguientes diámetros de partícula: 1.5630 cm, 1.2410cm., 0.9850 cm, 1.420 cm y 1.7890 cm, para ratios (S/L) de 0.0015, 0.0030, 0.0055, 0.0075 y 0.0100 (g cáscara naranja/mL etanol) respectivamente. De los resultados obtenidos a partir de las pruebas a nivel planta piloto, confirman el comportamiento general de un sistema de este tipo, que sirve como base para aplicarse a nivel macro de un proceso de extracción similar”*.

Juárez J.R. *et al.* (2010), caracterizaron los componentes químicos del aceite esencial de *Citrus sinensis* O., obtenido del pericarpio de la fruta fresca, utilizando hidrodestilación con arrastre de vapor de agua. Además; realizaron ensayos de miscibilidad y determinación de constantes físicas: gravedad específica, índice de refracción y rotación óptica. Mediante Cromatografía de Gases/ Espectrometría de Masa (CG/EM), identificaron las especies químicas: Limoneno, b-linalol, decanal y 2(10)-pineno. La determinación de la actividad antibacteriana *in vitro* se realizó por el método de difusión en agar y la formación de halos de inhibición contra cepas de microorganismos Gram (+): *Staphylococcus aureus* ATCC 25933 y *Staphylococcus epidermidis*, demostrando actividad antibacteriana significativa a concentraciones de 100 y 50%, respectivamente; no así con los microorganismos Gram (-): *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* y *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853. Los resultados de los estudios de estabilidad de las formulaciones, así como de tolerancia e irritabilidad con el tejido humano de los productos muestran resultados favorables para su utilización en enfermedades de la piel, como el acné, y en el caso del colutorio como un buen antiséptico bucal. El estudio ha permitido concluir que el



aceite esencial de *Citrus sinensis* O. posee actividad antibacteriana; además de permitir la elaboración de formas farmacéuticas de uso local.

Palomino-Infante (2010, 2012, 2014 y 2016), aborda el modelado matemático de la dinámica de una nueva tecnología para el aislamiento de aceites esenciales, mediante la aplicación de pulsos de vapor de agua a una matriz vegetal para remover sus componentes volátiles; considera un enfoque de proceso intensificado y la evapotranspiración para el aislamiento del aceite esencial. Además; reporta los resultados experimentales, utilizó semillas trituradas de *Schinus molle* L. que fue elegida por su alto contenido de aceite esencial, su disponibilidad y sus aplicaciones potenciales diversas. El dispositivo experimental fue diseñado e implementado por el autor empleando materiales y dispositivos disponibles localmente. El principal resultado de la investigación es develar una nueva tecnología de separación, que supera largamente a la clásica operación de arrastre de vapor; la tecnología de vapor pulsado (PST) aumenta en 45% el rendimiento frente a la separación por arrastre de vapor (SST). El número de especies aisladas utilizando PST se incrementa en un 164% en comparación con el SST. Se genera 20% menos de agua floral respecto a la SST y reduce el tiempo de extracción en el rango de 1/5 a 1/13 de la SST. Por otra parte; el PST aísla aceites esenciales más pesados. Por último, la calidad del producto obtenido utilizando PST es superior a la obtenida con el SST, que para el caso del SML produce alrededor de 40 % de abundancia en felandreno con PST, comparado al 4 % con SST. En suma, se trata de un proceso intensificado que emplea menos energía y es de alta productividad. De este modo, se espera que la tecnología de aislamiento con vapor pulsado sustituirá con éxito a la separación por arrastre de vapor.

## **2.3 BASES TEÓRICAS**

### **2.3.1 LA MATERIA PRIMA VEGETAL: La Naranja**

La materia prima utilizada para el presente estudio es el aceite esencial de las cascaras de naranja *Citrus sinensis* O., debido a su alto contenido de aceite esencial y su abundante disponibilidad local; los aspectos teóricos de la naranja y del aceite esencial, así como las técnicas operacionales para su separación, son presentados en las secciones siguientes.

### 2.3.1.1 Aspectos generales

El cultivo de la naranja dulce (*Citrus sinensis* O.) es uno de los más abundantes del mundo, siendo su transformación una industria importante en muchos países para la producción de jugos, mermeladas y afines; lo cual conduce también a la producción de alrededor de 25 a 30 millones de toneladas de residuos cítricos que incluyen cascara y semillas (De Mingo *et al.*, 1942; Lohrasbi *et al.*, 2010; Rezzoug y Louka, 2009; Calabro *et al.*, 2016).

La generación de una cantidad importante de residuos de frutos cítricos (pulpa, cascara y semillas) sigue siendo un grave problema de contaminación ambiental. Durante las últimas dos décadas la recuperación de dichos residuos, sobretodo cáscaras, se ha convertido en un área de investigación de gran interés, en la industria alimentaria (con enormes impactos para la producción de flavonoides, pectina o aceites esenciales) y también en la industria farmacéutica, (Martín M.A. *et al.*, 2010; Rezzadori, 2012; Allaf *et al.*, 2013; Goncalves *et al.*, 2015).

### 2.3.1.2 Taxonomía

La familia taxonómica a la que pertenecen los cítricos (*Rutaceae*) aproximadamente incluye 160 géneros y 1700 especies, la tabla 2.1 muestra su descripción botánica, (www.horticulturaefectiva.net, 2013; Asif M., 2014; www.infoagro.com, 2016).

**Tabla 2.1** Taxonomía de la naranja

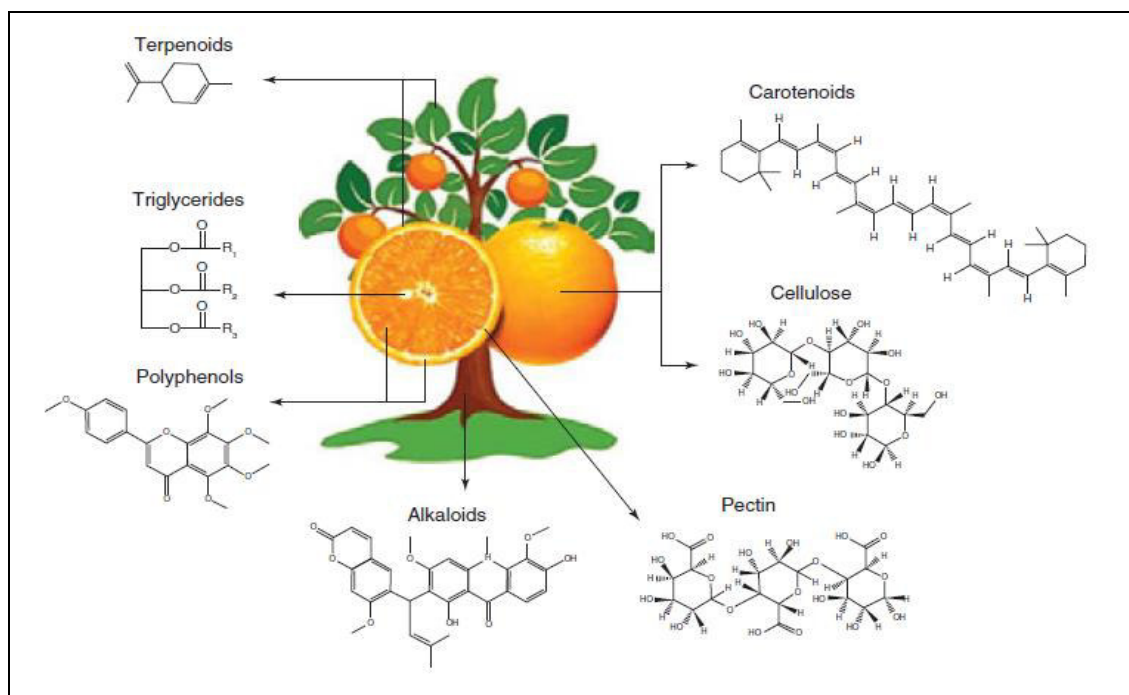
DESCRIPCION	NARANJA AGRIA	NARANJA DULCE
<b>Reino</b>	Plantae	Plantae
<b>División</b>	Magnoliophyta	Magnoliophyta
<b>Clase</b>	Magnoliopsida	Magnoliopsida
<b>Subclase</b>	Rosidae	Rosidae
<b>Orden</b>	Geraniales	Sapindales
<b>Familia</b>	Rutaceae	Rutaceae
<b>Subfamilia</b>	Citroideae	Aurantoideae
<b>Género</b>	Citrus L.	Citrus L.
<b>Subgénero</b>	<i>Citrus aurantium</i> (L.)	<i>Citrus sinensis</i> Osbeck (L.)

Ref.: adaptado de: Asif M. (2004); [https://es.wikipedia.org/wiki/Citrus\\_x\\_sinensis](https://es.wikipedia.org/wiki/Citrus_x_sinensis);  
<http://www.horticulturaefectiva.net/2013/08/naranja-taxonomia-morfologia.html>;  
<http://www.infoagro.com/citricos/naranja.htm>

### 2.3.1.3 Morfología

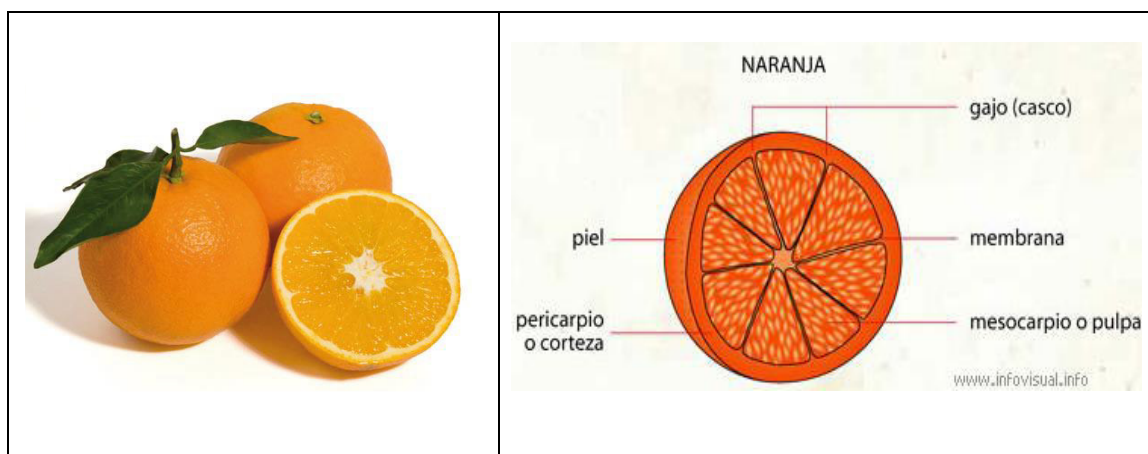
Los cítricos son árboles de tamaño mediano y son reconocidos como uno de los principales cultivos frutales del mundo, se cosechan en muchos países con clima tropical o subtropical, siendo los principales productores Brasil, China, Japón, México, Pakistán, EE.UU. y los países mediterráneos (Hernández et. al, 2009).

La naranja es el fruto del naranjo, un árbol perenne de porte reducido que crece hasta una altura que va de 6 a 10 metros y que presenta una copa muy redondeada, el tronco es corto y ligeramente espinoso, las ramas son poco vigorosas. Las hojas son coriáceas, elípticas o elípticolanceladas, agudas, con el limbo grande, y el pecíolo provisto de alas pequeñas y estrechas, con espinas no muy acusadas. Las flores son ligeramente aromáticas de color blanco, solas o agrupadas, con cinco pétalos con o sin hojas; los brotes con hojas (campaneros) son los que mayor cuajado y mejores frutos dan. El fruto es un hesperidio carnoso liso de sabor dulce o agrio que consta de tres partes: exocarpo, epicarpo o flavedo (parte exterior llamada piel o cáscara que presenta vesículas que contienen aceites esenciales), mesocarpo o albedo (parte media de textura pomposa y color blanco), y endocarpo o pulpa (parte interior que presenta por lo general once tricomas, gajos con jugo), ([www.infoagro.com/citricos/naranja.htm](http://www.infoagro.com/citricos/naranja.htm); [www.horticulturaefectiva.net/2013/08/](http://www.horticulturaefectiva.net/2013/08/)).



**Figura 2.3.** Localización y estructura del contenido fitoquímico, en el árbol de naranja y en su fruto. (Ref.: Chemat y Strube, 2015).

El naranjo dulce (*Citrus sinensis* O.) no se debe confundir con el naranjo amargo (*Citrus aurantium*), cultivado desde antiguo como árbol ornamental y para obtener fragancias de sus frutos. Estos frutos, llamados hespérides, tienen la particularidad de que su pulpa está formada por numerosas vesículas llenas de jugo, presentan un color anaranjado al que deben su nombre, aunque algunas especies son casi verdes cuando están maduras. Su sabor varía desde el amargo hasta el dulce, ([www.infoagro.com/citricos/naranja.htm](http://www.infoagro.com/citricos/naranja.htm); [www.horticulturaefectiva.net/2013/08/](http://www.horticulturaefectiva.net/2013/08/)).



**Figura 2.4.** Fruto del naranjo y su estructura interna

(Ref.: [www.infovisual.info](http://www.infovisual.info); <http://www.frutas-hortalizas.com/Frutas/Presentacion-Naranja.html>)

#### 2.3.1.4 Valoración nutricional

La naranja es una fruta de escaso valor calórico, con un aporte interesante de fibra soluble (pectinas), cuyas principales propiedades se relacionan con la disminución del colesterol y la glucosa en sangre, así como con el desarrollo de la flora intestinal. Se asocia con un bajo costo y contiene nutrientes, minerales (calcio, fósforo, potasio), fibra dietética y varios fitoquímicos, incluyendo aminoácidos, tri-terpenos, ácidos fenólicos, carotenoides, folatos, y cantidades apreciables de flavonoides, a los cuales se les han atribuido múltiples funciones como efectos antioxidante, antiinflamatorio y antitumoral. En su composición también destaca las vitaminas A, B y la elevada cantidad de ácido ascórbico o vitamina C (una naranja de tamaño medio aporta 82 mg de vitamina C, siendo la ingesta diaria recomendada de 60 mg). También aportan carotenoides con actividad provitamínica A (a-caroteno, b-caroteno y criptoxantina) que según estudios previenen distintos tipos de cáncer y en la protección frente a enfermedades cardiovasculares. Además, contiene otros carotenoides como la luteína y la zeaxantina, que están presentes en la retina y el

cristalino del ojo. Como todo fruto cítrico, la naranja es ácida, con un pH entre 2.5 y 3, según la madurez, tamaño y variedad de la pieza. Además; presentan en su composición ácidos orgánicos, como el ácido málico y el ácido cítrico, que es el más abundante. Este último es capaz de potenciar la acción de la vitamina C, favorecer la absorción intestinal del calcio, y facilitar la eliminación de residuos tóxicos del organismo, como el ácido úrico, (<https://es.wikipedia.org/wiki/Naranja>).

### 2.3.1.5 La producción de naranjas

#### *a) Producción de naranjas a nivel mundial*

Las naranjas es uno de los productos más importantes en términos de la producción agrícola mundial y representa alrededor del 10.5% de la producción mundial de frutas. Según datos reportados por la FAO, hasta el 2014 los tres países mayores productores de naranjas son Brasil, Estados Unidos y China, ver Tabla 2.2.

**Tabla 2.2** Principales productores de naranja en el mundo, 2000-2014 (en 1000 Tm.)

PAIS	2000	2005	2010	2012	2014	PROMEDIO
<b>Brasil</b>	21330.30	17853.40	18503.00	19127.00	16850.00	<b>18278.62</b>
<b>USA</b>	11790.70	8393.27	7478.00	8148.00	6783.00	<b>8258.38</b>
<b>México</b>	3812.68	4112.71	4051.00	3667.00	4400.00	<b>4059.39</b>
<b>India</b>	2674.70	3314.00	5966.00	5000.00	5000.00	<b>4585.41</b>
<b>China</b>	1180.63	2740.93	6500.00	6900.00	7600.00	<b>5407.16</b>
<b>Irán</b>	1843.56	2253.21	2631.00	2666.00	2733.00	<b>2508.68</b>
<b>España</b>	2616.22	2376.23	2669.00	2819.00	3374.00	<b>2940.95</b>
<b>Italia</b>	1876.18	2261.40	2421.00	2208.00	1935.00	<b>2178.56</b>
<b>Egipto</b>	1610.52	1789.00	2401.00	2350.00	3136.00	<b>2269.55</b>
<b>Indonesia</b>	644.05	2214.02	2029.00	1612.00	1600.00	<b>1859.91</b>
<b>Turquía</b>	1070.00	1445.00	1690.00	1730.00	1780.00	<b>1548.00</b>
<b>Pakistán</b>	1328.00	1721.00	1505.00	1425.00	1400.00	<b>1429.64</b>
<b>Sudáfrica</b>	1169.81	1246.45	1459.00	1450.00	1715.00	<b>1408.93</b>
<b>otros H_Norte</b>	7335.82	7593.47	7629.00	7386.00	7255.00	<b>7463.93</b>
<b>otros H_Sur</b>	3509.95	3517.92	3413.00	3377.00	3364.00	<b>3470.89</b>
<b>TOTAL</b>	<b>63793.12</b>	<b>62832.01</b>	<b>70345.00</b>	<b>69865.00</b>	<b>68925.00</b>	<b>67668.0</b>

Ref.: elaborado por el autor con información recopilada de: <https://es.wikipedia.org/wiki/Naranja>;  
[www.agronegocios.es/digital/files/planstar/Sanfeliu\\_pstar\\_citricos\\_valencia.pdf](http://www.agronegocios.es/digital/files/planstar/Sanfeliu_pstar_citricos_valencia.pdf).

Brasil es responsable de alrededor del 53% del jugo de naranja producida en todo el mundo y el 80% del comercio internacional de este producto (Rezzadori, 2012; [www.fao.org/faostat/en/#data/QC](http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC); <https://es.wikipedia.org/wiki/Naranja>).

### ***b) Producción de naranjas en el Perú***

La producción nacional de naranjas es mostrada en la Tabla 2.3, las zonas más productoras son: Junín, San Martín, Lima, Puno, Ica, Cusco, Huánuco y Ucayali.

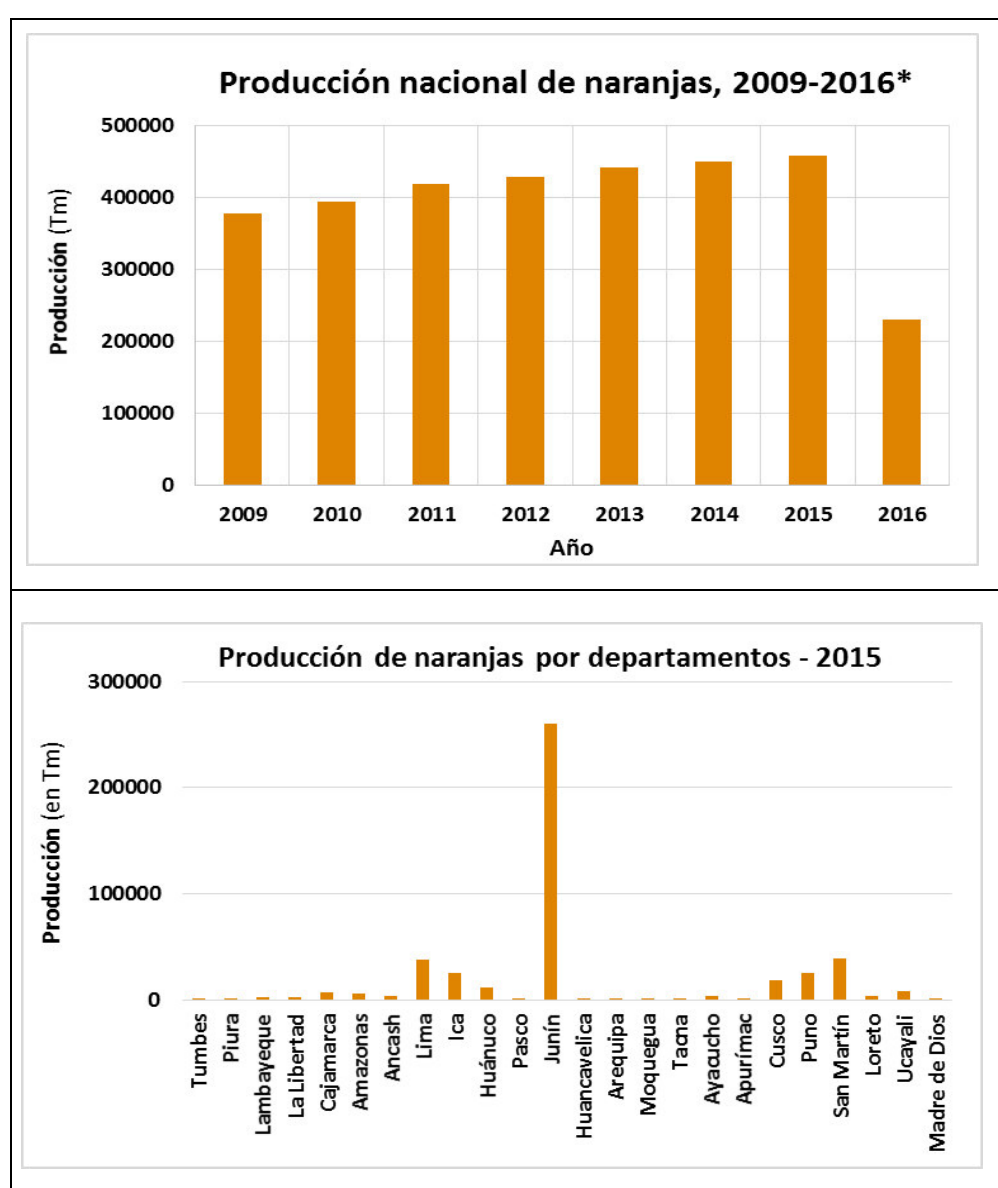
**Tabla 2.3** Producción de naranjas, por departamentos, en el Perú

DEPARTAMENTO	PRODUCCIÓN NACIONAL DE NARANJAS (en Tm)							
	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016*
Tumbes	203	137	186	316	266	374	349	231
Piura	2269	2008	2134	1572	1876	2110	1732	1982
Lambayeque	3461	4378	4462	3651	2473	3580	2721	1267
La Libertad	2863	2762	2804	2754	2675	2261	2435	1284
Cajamarca	6269	6217	6427	6610	6409	6405	6401	3581
Amazonas	5258	5174	4692	5910	5970	6052	6075	3281
Ancash	2962	4807	4198	2122	3522	2626	3313	1812
Lima	34749	35661	44405	43394	45127	45367	37335	6461
Ica	24088	26368	23709	23621	25823	24902	25477	5698
Huánuco	11397	11414	11426	11418	11262	11183	11843	3573
Pasco	2080	1887	1208	733	630	662	591	537
Junín	194193	205735	218940	232413	245099	255398	259857	140968
Huancavelica	286	378	360	320	308	314	281	294
Arequipa	192	189	174	161	171	164	159	92
Moquegua	110	133	131	93	95	70	63	59
Tacna	135	173	189	194	212	341	481	341
Ayacucho	3812	3791	3759	3807	3773	3786	3350	1876
Apurímac	363	398	396	340	343	414	440	255
Cusco	24485	23344	23265	21008	18565	15195	17907	10067
Puno	23878	23803	25072	25713	25817	25887	25626	15575
San Martín	23410	24520	27371	28894	28361	30448	38823	23037
Loreto	2026	2367	2824	3018	3047	3249	3290	1635
Ucayali	8294	8249	9852	10109	8614	8963	8244	5833
Madre de Dios	818	681	648	583	688	672	744	357
<b>Total Nacional</b>	<b>377601</b>	<b>394574</b>	<b>418632</b>	<b>428754</b>	<b>441126</b>	<b>450423</b>	<b>457537</b>	<b>230096</b>

Ref.: elaborado por el autor, con información de INEI, 2017, *Indicadores Económicos*, disponible en <https://www.inei.gob.pe/biblioteca-virtual/publicaciones-digitales>; (\*) periodo Enero-Junio 2016.

“El Perú produce naranjas especialmente de las siguientes variedades: valencia y tangelo. La producción es estacional, los mayores volúmenes comercializados se dan entre los meses de junio y agosto, donde se concentran más de 40,000 TM mensuales. El cultivo de naranja se desarrolla mejor en condiciones climáticas tropicales, promedio de 36°C, las temperaturas no deben ser bajas ya que afecta el desarrollo del cultivo, a temperaturas mayores a 36 °C el fruto puede deteriorarse”, (INEI, 2017; <http://es.scribd.com/Estudio sectorial Frutas Frescas>).

La Fig. 2.5, muestra la evolución de la producción nacional de naranjas durante 2009-2016, y por departamentos para el año 2015, respectivamente.



**Figura 2.5.** Evolución de la producción de naranjas en el Perú.

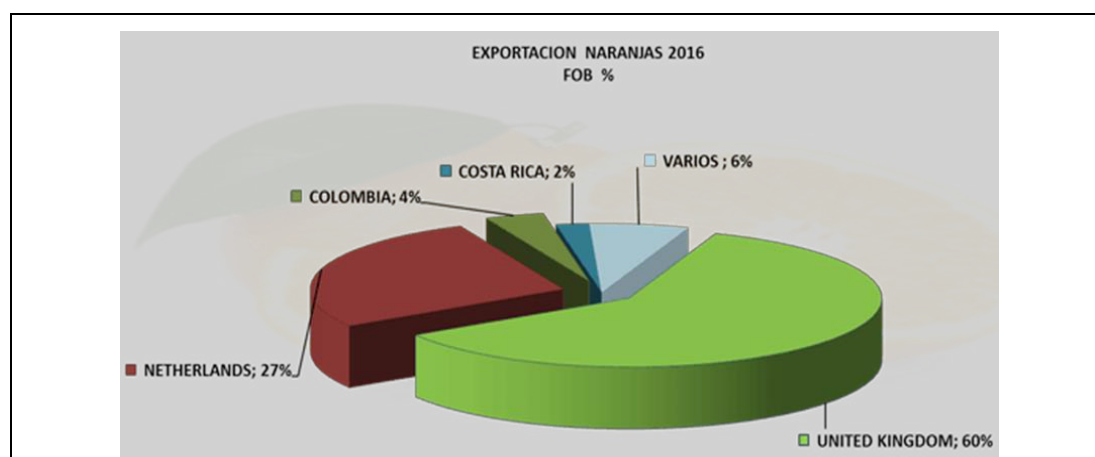
Ref.: elaborado por autor, (2017), en base a datos de Tabla 2.3; (\*) periodo Enero-junio 2016.

La exportación de naranjas frescas en el 2015 alcanzó los U\$ 2.5 millones a U\$ 0.39 el kilo promedio, y el 2016 alcanzó los U\$ 4.1 millones a U\$ 0.39 el kilo promedio, siendo Holanda (27 %) y el Reino Unido (60 %) los principales mercados, ver Tabla 2.4 y Fig. 2.6.

**Tabla 2.4** Exportación de naranjas peruanas, periodo 2014 - 2016

MES	Año 2014			Año 2015			Año 2016		
	Kilos	Precio (\$ US)	FOB (\$ US)	Kilos	Precio (\$ US)	FOB (\$ US)	Kilos	Precio (\$ US)	FOB (\$ US)
<b>Enero</b>	---	---	---	38741	1.66	63941	25800	0.36	9262
<b>Febrero</b>	---	---	---	---	---	---	5050	2.43	12287
<b>Marzo</b>	11680	0.60	6967	15000	1.84	27589	---	---	---
<b>Abril</b>	75205	0.42	31888	---	---	---	---	---	---
<b>Mayo</b>	68693	0.45	30960	12797	0.42	5312	---	---	---
<b>Junio</b>	775767	0.49	380662	496622	0.37	181531	67989	1.01	68629
<b>Julio</b>	3644042	0.37	1345187	1494095	0.38	561568	784569	0.39	308611
<b>Agosto</b>	2122791	0.41	862514	1842620	0.39	722214	2444873	0.38	939340
<b>Setiembre</b>	1594346	0.43	686861	1660031	0.38	630965	2909841	0.38	1094384
<b>Octubre</b>	857586	0.39	334917	720258	0.40	285863	3061054	0.39	1207954
<b>Noviembre</b>	174444	0.52	90700	180600	0.37	66350	974685	0.40	389472
<b>Diciembre</b>	26440	0.33	8610	103200	0.31	32023	103200	0.36	37219
<b>Total</b>	<b>9350994</b>	<b>-</b>	<b>3779266</b>	<b>6563964</b>	<b>-</b>	<b>2577356</b>	<b>10377061</b>	<b>-</b>	<b>4067158</b>
<b>Promedio mes</b>	<b>779250</b>	<b>0.40</b>	<b>314939</b>	<b>546997</b>	<b>0.39</b>	<b>214780</b>	<b>864755</b>	<b>0.39</b>	<b>338930</b>
<b>Crecimiento (%)</b>	<b>-4.00</b>	<b>1.00</b>	<b>-3.00</b>	<b>-30.00</b>	<b>-3.00</b>	<b>-32.00</b>	<b>0.00</b>	<b>58.00</b>	<b>58.00</b>

Ref.: elaborado por el autor, (2017), con datos de <http://www.agrodataperu.com/2017/01/naranjas-peru-exportacion-2016-diciembre.html>



**Figura 2.6.** Exportación de naranjas peruanas, Enero - Diciembre 2016.

Ref.: <http://www.agrodataperu.com/2017/01/naranjas-peru-exportacion-2016-diciembre.html>

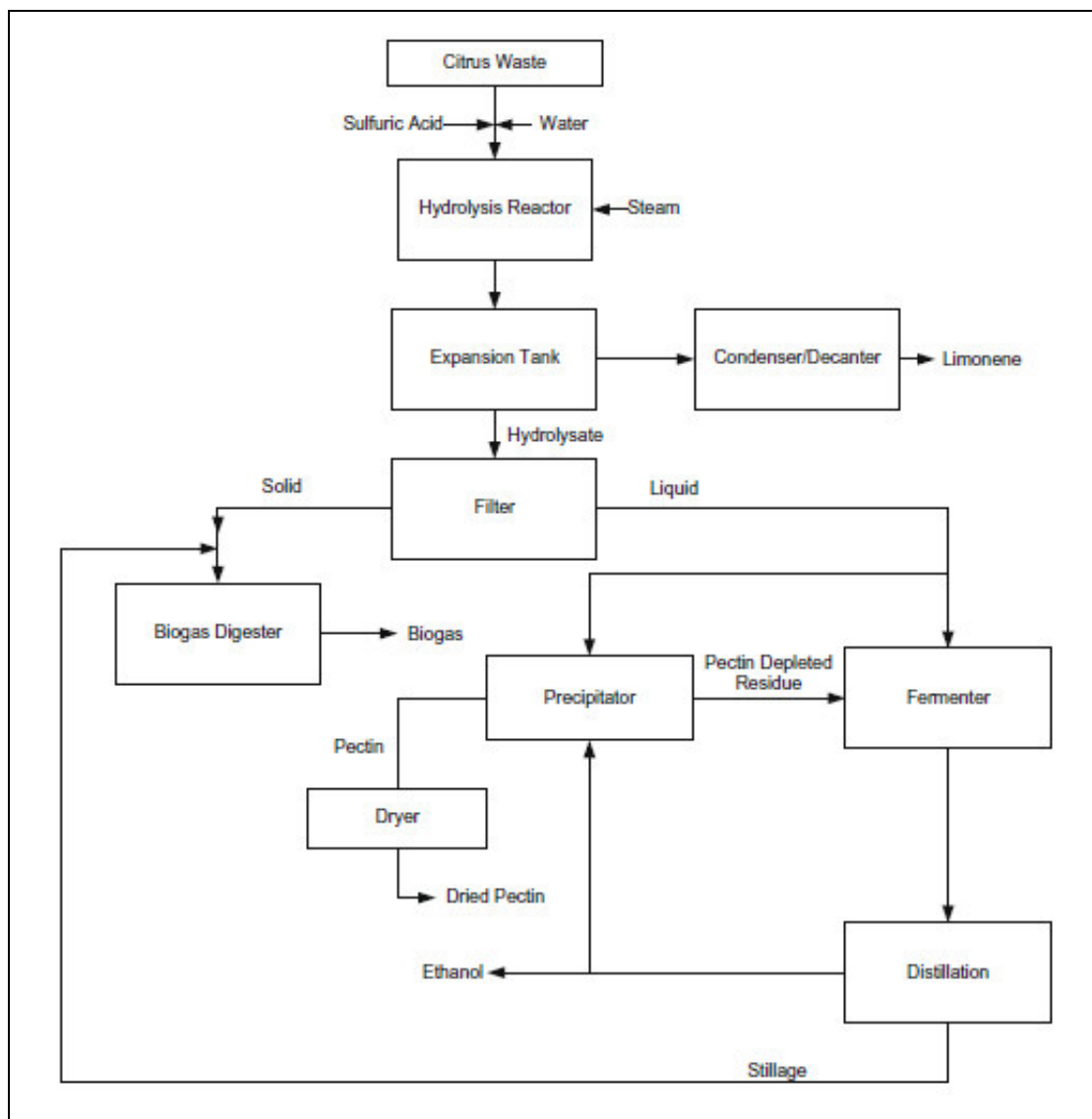


### 2.3.1.6 Perspectivas de industrialización de los residuos de la naranja

Las naranjas dulces (*Citrus sinensis* O.) representan la clase más importante de frutos cítricos comerciales ampliamente cultivados en las regiones tropicales y subtropicales de todo el mundo. Los residuos resultantes de la transformación industrial de los cítricos, alrededor del 50% de su peso, se compone principalmente de cáscaras (flavedo y albedo), pulpa, semillas y frutas enteras que no alcanzan requisitos de calidad; en general los residuos de naranja no tienen valor económico. La valorización de los residuos requiere conocer su composición química, estos contienen 16.9 % de azúcares solubles, 9.21% celulosa, 10.5 % de hemicelulosas, 42.5 % de pectina, que es su componente más importante. Por su composición rica en carbohidratos solubles e insolubles, demuestra que es un subproducto de gran potencial para obtener productos de alto valor añadido, mediante hidrólisis química o enzimática y la conversión biológica posterior, (Rezzadori K. et al., 2012).

Según los resultados del análisis químico y biológico de su composición, los residuos de la naranja representan una fuente de grasas (ácidos oleico, linoleico, linolénico, palmítico, esteárico, glicerina, y fitoesteroles), azúcares (glucosa, fructosa, sacarosa), ácidos (especialmente ácido cítrico y málico, también tartárico, oxálico, benzoico y succínico), flavonoides (hesperidina, narirutin), carbohidratos insolubles (celulosa, pectina), enzimas (pectinesterasa, fosfatasa, peroxidasa), pectinas y pigmentos (carotenoides, xantofilas), aceites esenciales (d-limoneno), y estos residuos con un contenido de humedad aproximado de 82 % podrían ser la base de varios procesos industriales, ver esquema en Fig. 2.7, (Pourbafrani M. et al., 2010; Rezzadori K. et al., 2012; Boukroufa M. et al., 2015; Negro et al., 2016).

Esta enorme cantidad de residuos, en la mayoría de los casos, tienen uso final como materia prima para la alimentación animal o de lo contrario se quema. Una alternativa para mejorar la gestión de los residuos es la implementación de nuevos procesos para su recuperación, por ejemplo, a través de la producción de fertilizantes orgánicos, pectina, bio-oil, aceites esenciales y antioxidantes, o como sustrato para la producción de varios compuestos de alto valor añadido, como las proteínas microbianas, ácidos orgánicos, etanol, enzimas y metabolitos secundarios biológicamente activos y materiales adsorbentes. Estos son excelentes alternativas para evitar la contaminación del medio ambiente y de añadir valor a estas sustancias, (Wilkins, 2007; Martín M. et al., 2010; CitrusBr, nov. 2016).



**Figura 2.7.** Diagrama de flujo para la producción de etanol, biogás, pectina y limoneno a partir de las cáscaras de naranja. (Ref.: tomado de Pourbafrani M. et al., 2010)

*“Entre los residuos líquidos derramados en el medio ambiente el residuo conocido como **agua amarilla** es motivo de gran preocupación, ya que tiene un alto contenido de materia orgánica, por lo que es un agente con un alto potencial de contaminación. Algunos subproductos de la industria de los cítricos tienen valor comercial expresivo: los aceites esenciales obtenidos de la cáscara de naranja son notables para su uso como ingredientes en alimentos, bebidas, cosméticos y perfumes, esencias aromáticas; d-limoneno se utiliza en la producción de tintas y disolventes; el salvado de la pulpa del cítrico se emplea en la producción de alimentos para animales; y la pulpa de la naranja es utilizado por las industrias de alimentos y bebidas”, (Rezzadori K. et al., 2012; Ruiz y Flotats, 2016).*

## 2.3.2 LOS ACEITES ESENCIALES

*“Los aceites esenciales se extraen de plantas aromáticas, aunque la mayoría de los vegetales las contienen, son aquellas las que los poseen en mayor cantidad. Se pueden encontrar localizados en diferentes partes de la planta, por ejemplo: en las hojas (albahaca, menta, romero, etc.), en las raíces (valeriana, cálamo, etc.), en la corteza (canela, sándalo, etc.), en las flores (jazmín, rosa, etc.), en la cáscara del fruto (limón, mandarina, naranja, etc.), en los frutos (anís, cardamomo, hinojo, etc.). En general, la función biológica de los aceites esenciales sigue estando poco clara. Es probable que tengan un papel ecológico; como apoyo a esta hipótesis se han establecido experimentalmente el papel de alguno de ellos como inhibidores de la germinación, protección contra los depredadores y atracción de polinizadores”, (Guenther, 1948; Bakkali, Averbek y Idaomar, 2012; Chemat y Strube, 2015).*

### 2.3.2.1 Conceptos básicos

Según cita Guenther E. (1948), el concepto de aceite esencial fue establecido por Bombastus Paracelsus, (1493-1541), como la *Quinta Essentia*, al afirmar que *“es la fracción extraíble más sublime y posible técnicamente de obtener de una planta y constituye la droga requerida para el uso farmacológico”*. Look O. (1994), explica que la palabra *esencial* fue derivada del latín *“quinta essentia”* que significaba *“quinto elemento, asignado a estos aceites, ya que la tierra, el fuego, el viento y el agua fueron considerados los cuatro primeros elementos”*.

Según biblioteca virtual [https://es.wikipedia.org/wiki/Aceite\\_esencial](https://es.wikipedia.org/wiki/Aceite_esencial), (2016), *“Un aceite esencial es la mezcla de varias sustancias químicas bio-sintetizadas por las plantas, con el aroma característico de algunas flores, árboles, frutos, hierbas, especias, semillas y a ciertos extractos de origen animal (almizcle, civeta, ámbar gris). Son productos químicos intensamente aromáticos, no grasos (no se enrancian), volátiles por naturaleza (se evaporan rápidamente) y livianos (poco densos). Son insolubles en agua, levemente solubles en vinagre y solubles en alcohol, grasas, ceras y aceites vegetales. Se oxidan por exposición al aire. Se han extraído más de 150 tipos, cada uno con su aroma propio y virtudes curativas únicas. Para que den lo mejor de sí, deben proceder de ingredientes naturales brutos y quedar lo más puro posible”. Además, “el término esencias se aplica a sustancias sintéticas similares preparadas a partir del alquitrán de hulla y a las*

*sustancias semi-sintéticas preparadas a partir de los aceites naturales esenciales. El término aceite esencial puro se utiliza para resaltar la diferencia entre aceites naturales y los sintéticos”.*

Según Gunther (1948), *“Los aceites esenciales son mezclas homogéneas de compuestos químicos orgánicos, provenientes de una misma familia química, terpenoides. Tienen la propiedad en común, de generar diversos aromas agradables y perceptibles al ser humano. A condiciones ambientales, son líquidos menos densos que el agua, pero más viscosos que ella. Poseen un color en la gama del amarillo, hasta ser transparentes en algunos casos”,* (Cerpa, 2007).

*“Los terpenoides son una familia de hidrocarburos oxigenados o no, con uno o varios anillos insaturados y con la presencia de 10 carbonos en su estructura. Tienen una bajísima presión de vapor a condiciones ambientales: 200 a 300 Pa.; si carecen de átomos de oxígeno, son casi insolubles en agua y en el caso contrario, su solubilidad es mayor, pero aun baja con respecto a otros compuestos análogos, son inestables fisicoquímicamente”,* (Cerpa, 2007).

### 2.3.2.2 Clasificación de los aceites esenciales

De acuerdo a la literatura (Guenther y Althausen, 1949; Martínez, 2003; Arce y Soto, 2008; Liu y Heying, 2012), *“los aceites esenciales se clasifican como sigue:*

*a) Según la consistencia se dividen en:*

- ✓ **Esencias fluidas:** Líquidos muy volátiles a temperatura ambiente.
- ✓ **Bálsamos:** Líquidos de consistencia espesa, poco volátiles y propensos a polimerizarse.
- ✓ **Oleorresinas:** Líquidos muy viscosos o sustancias semisólidas.

*b) Según su origen pueden ser:*

- ✓ **Naturales:** Se obtienen directamente de la planta y no se somete a ninguna modificación posterior.
- ✓ **Artificiales:** Se obtienen a través de procesos de enriquecimiento de las esencias con uno de sus componentes.
- ✓ **Sintéticas:** Mezcla de compuestos obtenidos sintéticamente.

c) *Por la naturaleza de los compuestos mayoritarios, según el número de ciclos:*

- ✓ **Monoterpenos acíclicos:** linalol, nerol, geraniol.
- ✓ **Monoterpenos monocíclicos:** p-mentano, 1,4- Cineol, 1,8-Cineol, Ascaridol.
- ✓ **Monoterpenoides bicíclicos:** carano, cis-carano y trans-carano.
- ✓ **Sesquiterpenos:** Farnesol, nerolidol”.

### 2.3.2.3 Propiedades físicas de los aceites esenciales

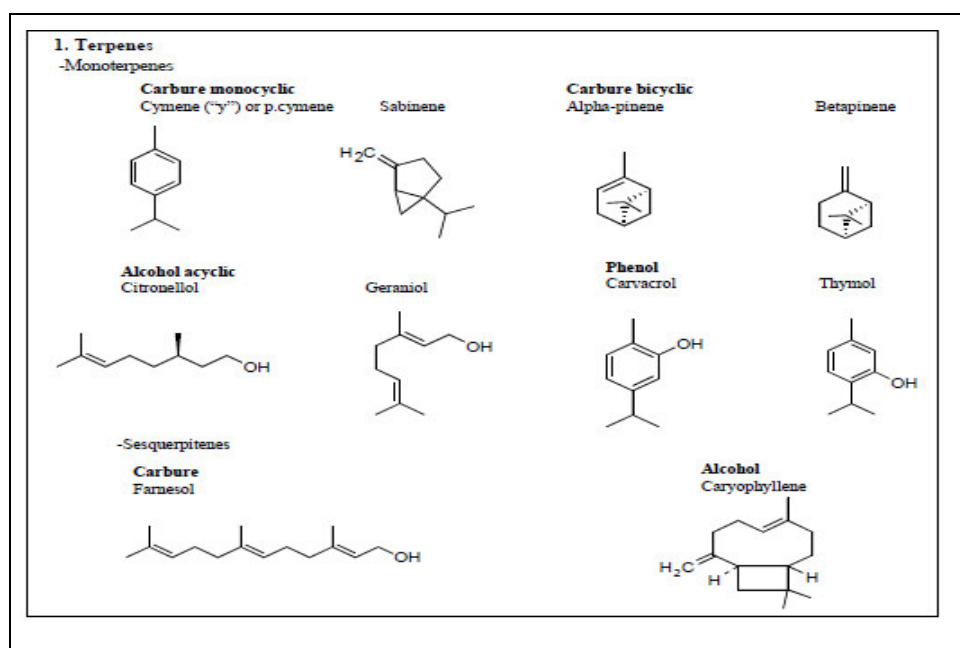
Los aceites esenciales *“son líquidos a temperatura ambiente, su densidad es inferior a la del agua. Poseen un índice de refracción elevado y la mayoría desvía la luz polarizada. Muy poco solubles en agua, y son arrastrables en vapor de agua”,* (Gonzales, 2004). *“Son inflamables, no tóxicos, aunque pueden provocar alergias en personas sensibles a determinados terpenoides”,* (Rodriguez, 2012, en el sitio web citnor.repositorioinstitucional.mx). Las características organolépticas de estos aceites son principalmente debido a sus pequeñas proporciones de terpenos y derivados oxigenados, y otros compuestos oxigenados (aldehídos, cetonas y ésteres). Para los aceites cítricos, las variables de interés son: peso específico, índice de refracción, rotación óptica, contenido de residuos no volátil, la solubilidad en etanol y contenido de aldehído; a pesar del común de todas estas propiedades muestran considerable variabilidad entre ellos, (Guenther, 1948).

### 2.3.2.4 Composición química de los aceites esenciales

Los aceites esenciales son mezclas (relativamente de bajo peso molecular) de decenas de componentes, a veces más de un centenar, incluyendo monoterpenos y sesquiterpenos, y derivados oxigenados, alcanos alifáticos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres y ácidos. Algunos compuestos no volátiles asociados (parafinas, ceras) también se encuentran a veces como componentes. Los hidrocarburos terpénicos contribuyen poco al aroma y sabor, y su presencia puede dar lugar a problemas derivados en primer lugar de su insolubilidad en solución acuosa, y en segundo lugar a partir de su oxidación, cuando se exponen al oxígeno, su evolución a las resinas, los cuales resultan en el deterioro del aroma y del sabor. Por lo tanto, debe removerse parcial o totalmente estos compuestos terpénicos para aumentar la vida útil del producto, (Guenther, 1948; Gonzales, 2004). *“Sufren degradación química en presencia de la luz solar, del aire, del calor, de ácidos y álcalis fuertes,*

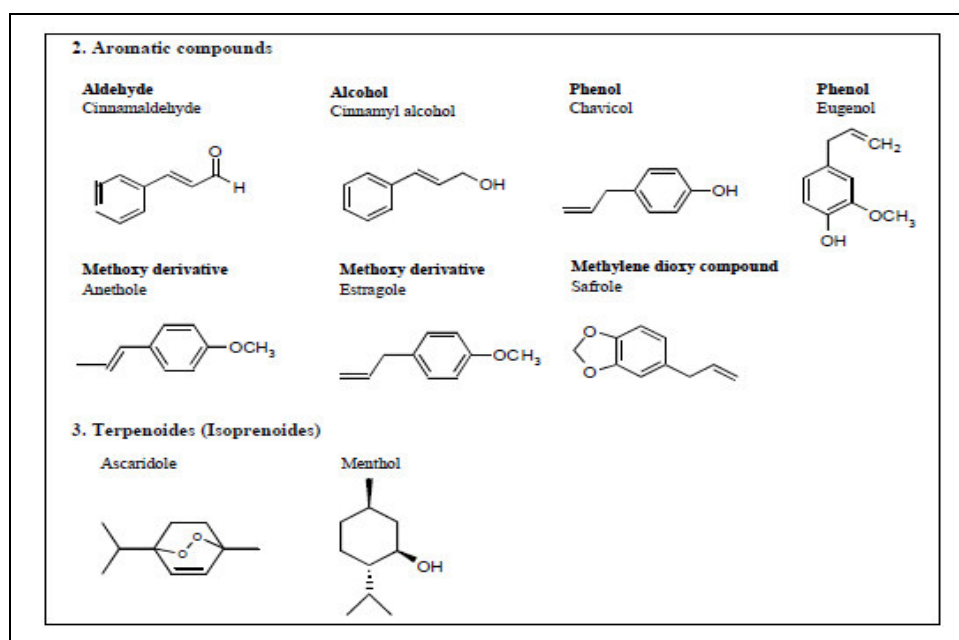
generan oligómeros de naturaleza indeterminada. Son solubles en disolventes orgánicos comunes. Casi inmiscibles en disolventes polares asociados (agua, amoníaco). También tienen propiedades de solvencia para los polímeros con anillos aromáticos presentes en su cadena. Son aceptados como sustancias seguras por la Agencia de Drogas y Alimentos de USA, FDA”, (Code of Federal Regulation CFR, 2003; citado por Cerpa, 2005, y por Bruzual *et al*, 2015).

El análisis químico de los aceites esenciales comerciales, no puede sólo determinar su calidad y pureza, sino también proporcionar información de la tecnología utilizada en su producción y su origen geográfico. Para algunos aceites esenciales, las propiedades físico-químicas y métodos analíticos apropiados han sido establecidos por estándares nacionales e internacionales. El análisis detallado de la composición del aceite esta generalmente basado en UV, espectroscopía IR y de masas, cromatografía de gases o líquidos. Actualmente se han identificado alrededor de cuatrocientos componentes químicos constituyentes de los aceites esenciales, ver Tablas 2.5 y 2.6, que son mezclas complejas pertenecientes a grupos característicos diferentes: terpenos, compuestos aromáticos y otros grupos procedentes de la degradación de los terpenos, ver Figs. 2.8 y 2.9, (Look, 1994; Martínez, 2003; Bakali *et al.*, 2008; Chemat y Strube, 2015).



**Figura 2.8.** Estructuras químicas de compuestos terpénicos seleccionados.

(Ref.: Bakali *et al.*, 2008)



**Figura 2.9.** Estructuras químicas de compuestos aromáticos seleccionados.  
(Ref.: Bakkali et al., 2008)

**Tabla 2.5** Ejemplo de compuestos encontrados en aceites esenciales

COMPUESTO	ACEITE ESENCIAL	COMPUESTO	ACEITE ESENCIAL
Menthol	menta	Citral	Limón
Linalol	Lavanda, cardamomo	Cinnamic aldehyde	Canela
Thymol	Tomillo	Geranyl acetate	Geranio
Eugenol	Clovel	Linalyl acetate	Lavanda
Carvone	Alcaravea	Limonene	Naranja limón
a-vetivone, b-vetivone	Vetiver	Pinene	Geranio, anís estrella
Benzoic acid	Almendra	Caryophyllene	Clavo
Cinnamic acid	Canela		

Ref.: adaptado, por el autor, de: Tien-Do et al. (2015)

**Tabla 2.6** Clasificación de terpenoides de acuerdo al número de unidades de isopreno

CATEGORÍA	Ejemplo de grupos terpenoides
Monoterpeno, (C10)	Linalol (acíclico), limoneno (cíclico), pineno (bicíclico)
Sesquiterpeno, (C15)	Farnesol (acíclico), bisaboleno (cíclico), a-eudesmol (policíclico)
Diterpeno, (C20)	Phytol (acíclico), retinol (cíclico), taxadieno (policíclico)
Sesterpeno, (C25)	Geranilfarnesol
Triterpeno, (C30)	Sapogenin (policíclico)
Tetraterpeno, (C40)	b-caroteno (pigmento rojo), xanthophyll (pigmento amarillo)

Ref.: adaptado de Chemat y Strube (2015)

### 2.3.2.5 Principales aplicaciones de los aceites esenciales

*“Desde la Edad Media los aceites esenciales se han utilizado ampliamente, de los más de tres mil aceites esenciales analizados a la fecha se ha encontrado que más de doscientos tienen un alto valor comercial y se utilizan ampliamente en diferentes ramas industriales: como aromatizantes y saborizantes en la industria de alimentos, como ingredientes de algunos preparados farmacéuticos o son base de perfumes y productos cosméticos finos, desodorantes, lociones, jabones líquidos, pastas dentífricas. Algunos de los aceites esenciales poseen propiedades bactericidas, insecticidas, fungicidas, antiparasitario, y se utilizan en los preparados especiales. También en la producción de diversos productos para limpieza”, (resumido de: Guenther, 1948; González A., 2004; Luna, 2007, Bakkali et al., 2008).*

Bakkali et al., 2008, expone que *“la mayoría de aceites esenciales están caracterizados como antioxidantes. Sin embargo, en las células eucariotas, los aceites esenciales pueden actuar como pro-oxidantes afectando las membranas celulares internas y orgánulos como las mitocondrias. Dependiendo del tipo y concentración, presentan efectos citotóxicos en las células vivas, pero son por lo general no genotóxico. En algunos casos, cambios en la disfunción mitocondrial y el potencial redox intracelular inducidos por los aceites esenciales pueden estar asociadas con su capacidad para ejercer efectos anti-genotóxicos. Estos hallazgos sugieren que, al menos en parte, los efectos beneficiosos de los aceites esenciales encontrados se deben a sus efectos pro-oxidante sobre el nivel celular”.*

Según Mirmajidi y Abbasi, (2015), *“los aceites esenciales son utilizados en las industrias alimentarias y farmacéuticas, que es donde se encuentran las principales preocupaciones más probables de insolubilidad e inestabilidad. Por tanto; utilizando la metodología de superficie de respuesta, evaluaron el comportamiento del flujo y la estabilidad de las nanoemulsiones (OPEO) durante el almacenamiento a diferentes temperaturas. Los resultados de las condiciones óptimas para producir nanoemulsiones OPEO (12,68 nm) son: 94% (amplitud sonicación), 138 s (tiempo de sonicación) y 37° C (temperatura de proceso). Asimismo, la fracción soluble de persa y tragacanto en baja concentración tiene efecto significativo en la estabilidad, tamaño de partícula y la reología. Además, el flujo de las nanoemulsiones es de tipo newtoniana, el efecto de las condiciones de almacenamiento (tiempo y temperatura) sobre el valor promedio Z fue altamente significativa ( $P < 0,0001$ )”.*



Tien-Do et al. (2015), manifiestan que los aceites esenciales se han utilizado ampliamente en todo el mundo y su uso es cada vez mayor debido a la fuerte demanda de ingredientes naturales puros en muchos campos. De este modo, se producen grandes cantidades de aceite esencial para las industrias de sabores, de fragancias y cosméticos, así como la industria de la salud con la aromaterapia y fitomedicina, y se han convertido en una parte integral de la vida cotidiana. El aceite esencial de cítricos, son los más populares aceites esenciales naturales y representan la mayor proporción de sabores y fragancias naturales comerciales. Hay una creciente demanda de aceites esenciales, lo que ha dado lugar a casos de adulteración. La autenticación es por lo tanto una cuestión de vital importancia para los consumidores y las empresas químicas.

Tal como señalan Viuda-Martos, Ruiz, Fernández y Pérez, (2007), *“los aceites esenciales y sus principales componentes poseen un amplio espectro de actividad biológica, que puede ser de gran importancia en varios campos, desde la química de los alimentos a la farmacología y farmacia. La principal ventaja de los aceites esenciales es que pueden ser utilizados en cualquier alimento y se consideran generalmente reconocido como seguro (GRAS), siempre y cuando sus efectos máximos se alcanzan con el mínimo cambio en las propiedades organolépticas de los alimentos. Tal actividad antimicrobiana es debida a la presencia de sustancias bioactivas tales como flavonoides, terpenos, cumarinas y carotenos”*.

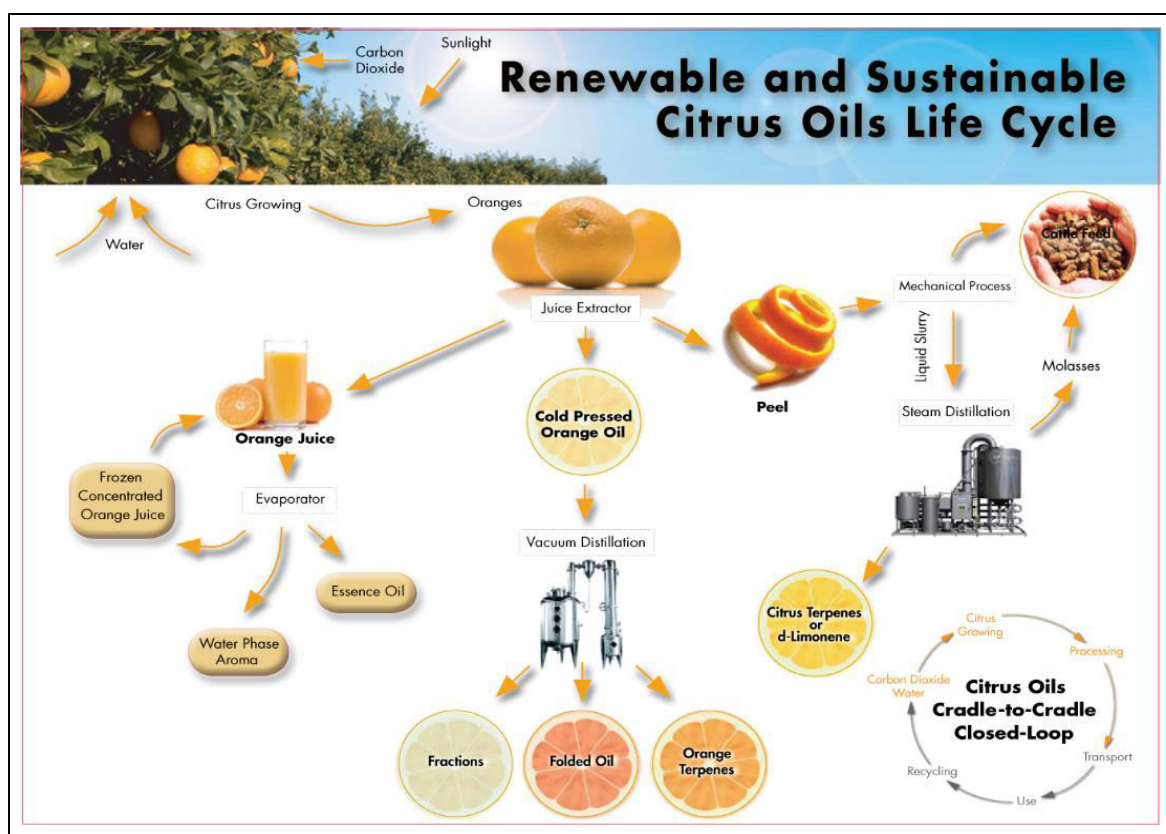
### **2.3.2.6 Tecnologías para la obtención de aceites esenciales**

Cerpa-Chávez, (2007), manifiesta que *“Actualmente, es cada vez mayor la demanda de aceites esenciales, lo que genera una continua renovación de la tecnología empleada para obtenerlos. A su vez, debe optimizarse los equipos usados para aumentar su rentabilidad y eficiencia. Sin embargo, pocas modificaciones se han realizado en las últimas décadas, para controlar y optimizar el proceso. Esto es debido, a que las modificaciones realizadas han tenido un carácter mecánico y buscan disminuir el consumo energético necesario para esta operación, dejando de lado, la comprensión y la predicción de los fenómenos físicos que acontecen en el interior del equipo. Este análisis es importante en la actualidad, porque permite formular modelados matemáticos descriptivos de esos fenómenos, determinar cuál es el impacto de las variables de operación en el rendimiento y*

calidad de los productos, dimensionar equipos a una escala superior y simular el proceso. Así se evita la necesidad de construir una planta industrial o de realizar pruebas onerosas y numerosas a escala piloto, las cuales sólo sirven para una materia prima, determinadas condiciones de operación y escala de producción”.

“Los procesos tecnológicos para obtener los aceites esenciales, usados desde la época de los egipcios hace unos 3000 años hasta el presente, en gran parte han demostrado ser amigables al medio ambiente gracias al mínimo impacto generado”, (<http://www.naturalalternativa.net/los-aceites-esenciales-en-la-antiguedad/1014>).

Además, deben contribuir a cerrar el ciclo producción-consumo de los materiales renovables en nuestro planeta y en gran parte por el uso de agua como insumo del proceso, (adaptado de <http://www.floridachemical.com>, ver Fig. 2.10.).

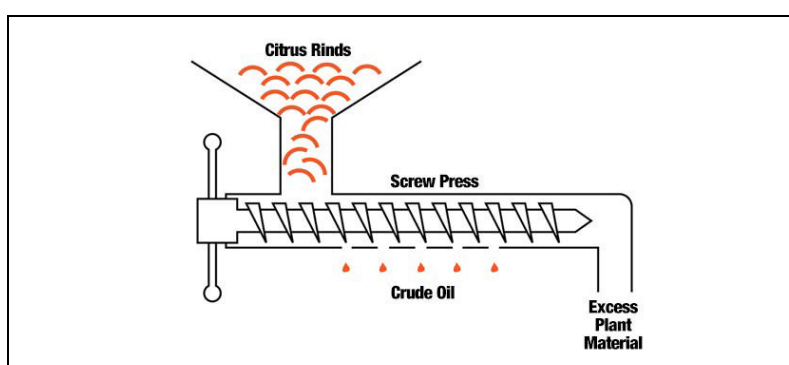


**Figura 2.10.** Ciclo de vida renovable y sustentable de los aceites cítricos.

(Ref.: <http://www.floridachemical.com>)

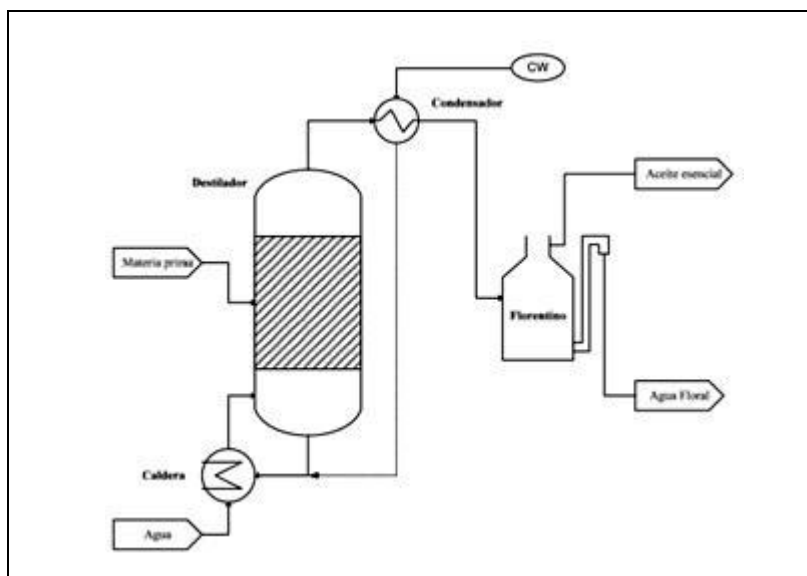
Los métodos convencionales de extracción de aceites esenciales y compuestos fenólicos o pectina, más usuales son los siguientes:

a) **Extracción mecánica.-** “está basado en el prensado de la materia prima de la cual se va extraer el aceite. El equipo utilizado, llamado oil-expeller, consta de una prensa helicoidal que tritura la materia prima extrayendo de esta manera todo tipo de líquido contenido en esta, la mezcla líquido-sólido es dirigida a la cabeza de la prensa donde es filtrada, el líquido fluye a través de los agujeros de salida situados a los lados de la prensa, mientras que los sólidos molidos son direccionados hacia la parte posterior de la cabeza pudiéndose extraer como una masa con poco contenido de líquidos. Se realiza en temperaturas de 10 a 20°C, esto para evitar la evaporación de aceite”, (Ruiz y Saavedra, 2007).



**Figura 2.11.** Diagrama básico del proceso de extracción cold pressed.  
(Ref.: <https://glorybee.com/process-of-essential-oil-extraction>)

b) **Extracción con arrastre de vapor.-** según cita Cerpa, (2007), “llamado comúnmente destilación por arrastre de vapor, extracción por arrastre, hidrodestilación, hidrodifusión o hidroextracción. Sin embargo, no existe un nombre claro y conciso para definirlo, debido a que se desconoce exactamente lo que sucede en el interior del equipo principal y porque se usan diferentes condiciones del vapor de agua para el proceso. Es así que, cuando se usa vapor saturado o sobrecalentado, fuera del equipo principal, es llamado **destilación por arrastre de vapor**. Cuando se usa vapor saturado, pero la materia prima está en contacto íntimo con el agua generadora del vapor, se le llama **hidrodestilación**, (Guenther, 1948). Cuando se usa vapor saturado, pero la materia no está en contacto con el agua generadora, sino con un reflujo del condensado formado en el interior del destilador y se asumía que el agua era un agente extractor, se le denominó **hidroextracción**, (Palomino y Cerpa, 1999)”



**Figura 2.12.** Diagrama básico del proceso de hidrodestilación.  
(Ref.: Cerpa-Chávez M., 2007)

**c) Extracción con solventes.**- *“En este método, la muestra seca y molida se pone en contacto con disolventes orgánicos tales como alcohol y cloroformo, entre otros. Estos disolventes solubilizan la esencia pero también solubilizan y extraen otras sustancias tales como grasas y ceras, obteniéndose al final una oleorresina o un extracto impuro. Se utiliza a escala de laboratorio porque a nivel industrial resulta costoso por el valor comercial de los disolventes, también porque se obtienen esencias contaminadas con otras sustancias, y además por el riesgo de explosión e incendio característicos de muchos disolventes orgánicos volátiles”, (Martínez, 2003). Según reportan Peredo, Palou y López, (2009), este método de extracción puede tener restricciones en cuanto a la cantidad de residuos máximos que pueden dejar algunos disolventes utilizados cuando los aceites esenciales son la materia prima en las industrias de los perfumes o alimentos. La cantidad y características del aceite obtenido varían para cada solvente utilizado, debido a la afinidad de cada uno de ellos a ciertos compuestos. En términos generales, “la extracción del aceite de cascara de naranja por medio de solventes, se ve afectada por un gran número de variables, siendo las más significativas: la maduración excesiva de la fruta, humedad, tamaño de partículas, cantidad de solvente, tiempo de contacto solvente-naranja y la temperatura de operación, las cuales se reflejan en la calidad y cantidad de aceite. El disolvente con el aceite esencial se filtra y se evapora a presión*

atmosférica y/o a vacío. Los restos de disolvente deben separarse a temperatura baja”.

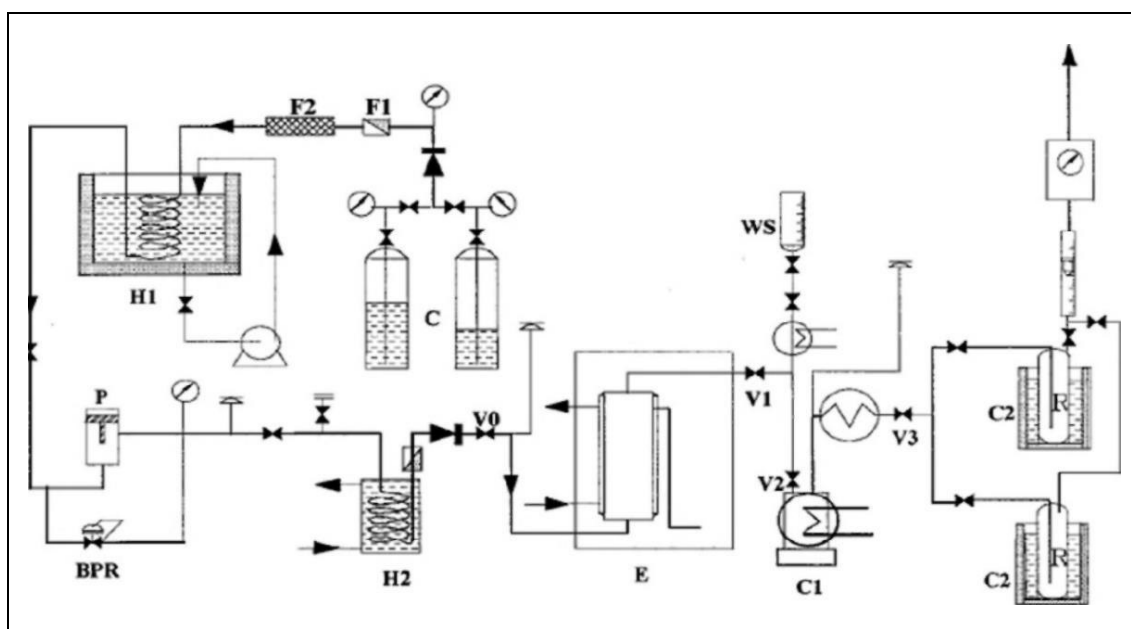


**Figura 2.13.** Diagrama del extractor Soxhlet  
(Ref.: foto de autor, y, <http://www.glassdistillationassembly.com>)

Con el desarrollo del concepto de "Química Verde", la tendencia mundial es utilizar actualmente materiales orgánicos procesados con tecnología limpia y amigable con el medio ambiente, por lo que las investigaciones tecnológicas actuales están encaminadas a desarrollar este tipo de operaciones que son cada vez más y más atractivos. Se han desarrollado nuevos métodos que reducen tiempo de extracción y de la energía consumida, tales como:

**d) Extracción con fluido supercrítico.-** Supercritical Fluid Extraction (SFE), es una propiedad que actualmente tiene aplicaciones tecnológicas, por lo que en la literatura se dispone de diversas investigaciones realizadas en la obtención de aceites esenciales específicos (Mira et al., 1996, 1999; Sovova, Stateva y Galushko, 2001; Kondo, Akgun, Goto y Kodama, 2002; Raeissi et al., 2002, 2005, 2008; Fonseca, Simoes y Nunes, 2003; Sánchez et al., 2006; Esquivel y Vargas, 2007; Bogel-Lukasik et al., 2008; Danielski et al., 2008; Gironi y Maschietti, 2010, 2012; Gutiérrez et al., 2013). Según cita Peredo, (2009), *“es posible obtener extractos libres de disolvente usando fluidos supercríticos y la extracción es más rápida que utilizando disolventes orgánicos convencionales. Estas ventajas son debidas a la alta volatilidad de los fluidos supercríticos (gases en condiciones normales) y a las propiedades de transporte mejoradas (alta difusividad y baja viscosidad). Usando CO<sub>2</sub>, el tratamiento es a temperatura moderada y posibilita*

lograr una alta selectividad para la extracción de aceites esenciales, pigmentos, carotenoides antioxidantes, antimicrobianos y sustancias relacionadas, que son usadas como ingredientes para alimentos, medicinas y productos de perfumería, que son obtenidas de especias, hierbas y otros materiales biológicos”. Cerpa, (2007), expone que “Actualmente, varias plantas industriales a nivel mundial aplican esta tecnología, aunque la SFE genera mayores rendimientos por carga y menores costes operativos que la hidrodestilación, las características de los aceites esenciales obtenidos no son las mismas que las aceptadas por el mercado. Además, por el relativo alto costo de los equipos, esta tecnología crea una barrera económica para su aplicación generalizada y uso industrial en los países emergentes”.



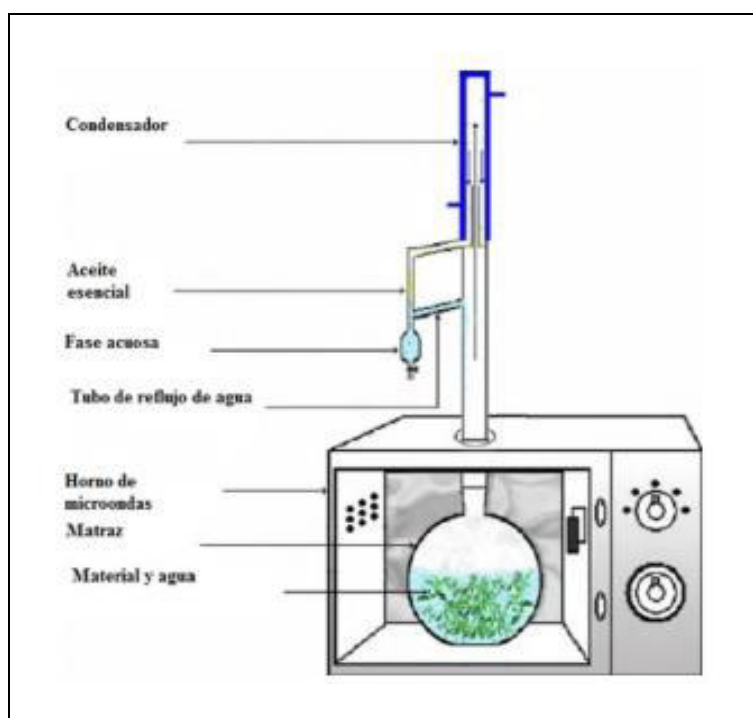
**Figura 2.14.** Diagrama básico del proceso de extracción supercrítica con CO<sub>2</sub>.

C: Contenedor de CO<sub>2</sub>; H1: Intercambiador para enfriamiento; H2: intercambiador para suministrar calor; BPR: regulador de contrapresión; E: recipiente de extracción; WS: bureta con disolvente; C1: primer colector; C2: colectores en paralelo; V(0,1,2,3): válvulas, (Ref.: Peredo et al., 2009).

**e) Extracción asistida con microondas.-** Solvent Free Microwave Extraction (SFME), Peredo-Luna,(2009), afirma que “este proceso de un futuro prometedor combina el calentamiento por microondas y la destilación seca. No se necesita agregar ningún disolvente o agua si se emplea material vegetal fresco. Se aprovecha el agua contenida en la planta para arrastrar al aceite esencial. En caso de que el material esté seco, éste se rehidrata remojándolo en agua y

*drenando el exceso antes de la extracción. Los rendimientos son similares a la hidrodestilación y el tiempo de operación es muy inferior al usado en el citado proceso".* El equipo para llevar a cabo esta técnica fue adaptado modificando un horno de microondas convencional, haciendo un orificio en la parte superior para conectar un matraz con un aparato de refrigeración (condensador conectado a un tubo de separación por el que circula corriente de agua fría), sellando la conexión con el horno para evitar la fuga de microondas. De igual forma, la hidro-destilación asistida con microondas adapta un aparato de destilación a un horno de microondas, ver Fig. 2.15. Este proceso ofrece beneficios como una reducción considerable del tiempo y consumo de energía.

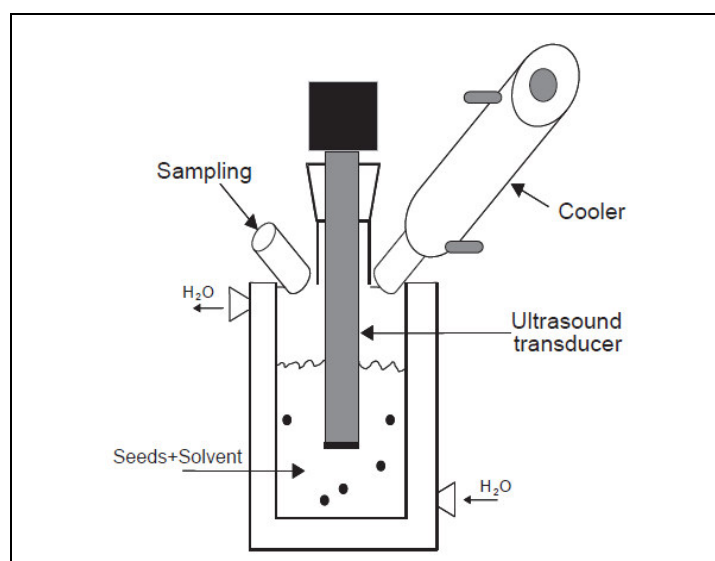
Asimismo, en la literatura se encuentra abundante material investigativo respecto a esta tecnología aplicado a obtener aceites esenciales, (Chemat *et al.*, 2005; Ferhat, *et al.*, 2006; Viro, Tomao, Ginies y Visoni, 2008; Chemat y Esveld, 2013; Lopresto *et al.*, 2014; Boukroufa *et al.*, 2015; Franco *et al.*, 2016).



**Figura 2.15.** Diagrama del equipo de hidrodestilación asistida con microondas. (Ref.: Peredo *et al.*, 2009)

**f) Extracción enzimática asistida por Ultrasonido.-** “El ultrasonido se encuentra en la región de frecuencias entre 18 kHz y 100 MHz; puede dividirse en

*ultrasonido de alta intensidad, con frecuencias bajas, entre 20 y 100 kHz y ultrasonido de diagnóstico entre 1 y 10 MHz. El ultrasonido de alta intensidad tiene la capacidad de inducir cavitación. También se debe considerar una fuente potencial para incrementar la reactividad química. Puede utilizarse en diversos procesos químicos e industriales. El ultrasonido se aplica como alternativa de extracción o para asistir en procesos de extracción de componentes volátiles de plantas, incluyendo aceites esenciales. La proporción en la composición de los extractos y el rendimiento de éstos depende de la temperatura a la que se lleve a cabo el proceso y del disolvente, o mezcla de disolventes, que se utilicen. En general, la aplicación de ultrasonido de baja frecuencia o alta intensidad, incrementa la eficiencia de la extracción y reduce el tiempo de ésta. También disminuye el riesgo de degradación térmica, cuando la extracción se realiza a temperaturas de 25°C. La desventaja de la implementación de ultrasonido es que involucra el uso de disolventes orgánicos”, (Peredo et al., 2009).*



**Figura 2.16.** Diagrama del equipo para la extracción de aceites esenciales, asistida por ultrasonido.  
(Ref.: Chemat y Esveld, 2013).

**g) Extracción con líquidos iónicos.-** Líquidos iónicos a temperatura ambiente son electrolitos de baja temperatura de fusión; poseen propiedades físicas y químicas de interés. Aplicaciones industriales también están apareciendo, lo que demuestra el interés de estos nuevos productos químicos y fomentar una mayor



investigación. La investigación sobre los líquidos iónicos abarca diferentes campos. Como son buenos disolventes para muchas sustancias diferentes, tanto orgánicos como inorgánicos, están siendo investigados como medios de reacción, disolventes para fines de separación, electrolitos, o fluidos térmicos. La presión de vapor insignificante de los líquidos iónicos favorece su separación de la mayoría de las mezclas, por lo tanto la aplicación como agentes de arrastre para destilaciones extractivas o como disolventes en la extracción de líquidos revela un alto interés. Recientemente, se ha propuesto el uso de líquidos iónicos para llevar a cabo la desterpenación de los aceites esenciales. En este trabajo, se estudia la capacidad de un líquido iónico diferente para encontrar el objetivo, además de analizar la influencia de la temperatura en el proceso. La extracción con fluidos iónicos de otro lado se encuentra en su fase inicial, y si bien son fluidos muy prometedores para estos usos, su costo y disponibilidad, así como su toxicidad con la flora y fauna, los hace peligrosos por ahora, (Arce, Pobudkowska, Rodríguez y Soto, 2007; Arce y Soto, 2008).

**h) *Extracción con flujo pulsante de vapor.***- Pulsating Flow Stream (PFS), método propuesto por Palomino-Infante (2016), utiliza vapor de agua como agente extractor. Es un método operacional más rápido y de mayor rendimiento que los convencionales, hidrodestilación o hidroextracción. Es posible obtener extractos libres del disolvente, donde la composición y el rendimiento dependen de los valores de presión, y temperatura, que se utilicen en el proceso.

De lo expuesto en esta sección, los métodos convencionales para extracción de aceites esenciales son sencillos, pero tienen bajo rendimiento. De otro lado; las nuevas tecnologías tales como el ultrasonido y microondas ofrecen importantes ventajas sobre los métodos convencionales: tiempo de extracción más corto, el ahorro energético y la selectividad; sin embargo, es necesario profundizar las investigaciones para su escalamiento industrial. Hay una creciente demanda de aceites esenciales, lo que ha dado lugar a casos de adulteración, siendo la autenticación una cuestión de vital importancia para los consumidores y las empresas químicas. Seleccionar el método de extracción depende de la finalidad para lo cual es requerido el aceite esencial. En la Tabla 2.7 se proporciona los resultados comparativos, de composición másica, de dos métodos clásicos de extracción de aceites esenciales.

**Tabla 2.7.** Composición másica comparativa de aceites esenciales de cítricos, extraído por métodos diferentes

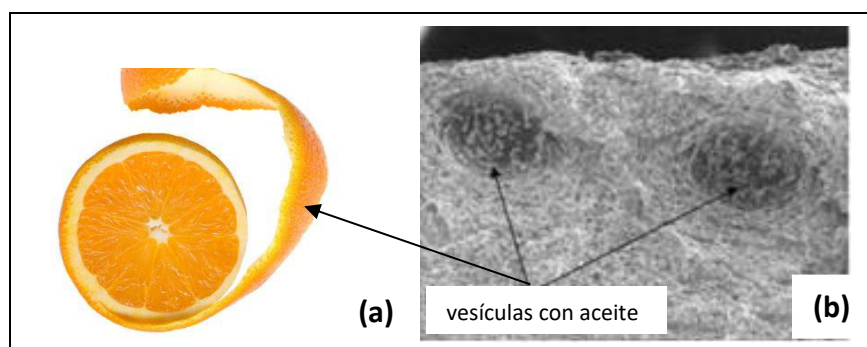
HIDRODESTILACIÓN (SD)		EXPRESIÓN	
Limoneno	(36.0 - 46.0 %)	Limoneno	(38.0 - 44.0 %)
$\alpha$ -terpineol	(10.0 - 13.0 %)	$\beta$ -pineno	(17.0 - 19.0 %)
$\gamma$ -terpineno	(6.0 - 8.0 %)	$\beta$ -bisaboleno	(4.0 - 4.5 %)
p-cymeno	(1.5 - 2.8 %)	$\alpha$ -pineno	(1.7 - 2.0 %)

Ref.: Tien-Do et al. (2015).

## 2.3.3 EL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE NARANJA

### 2.3.3.1 Aspectos teóricos

El aceite esencial de naranja se encuentra principalmente en las vesículas, sacos de forma ovalada, del flavedo o en la porción anaranjada de la cáscara y actúa como una barrera tóxica natural para muchos microorganismos e insectos, (Ceron y Cardona, 2011).



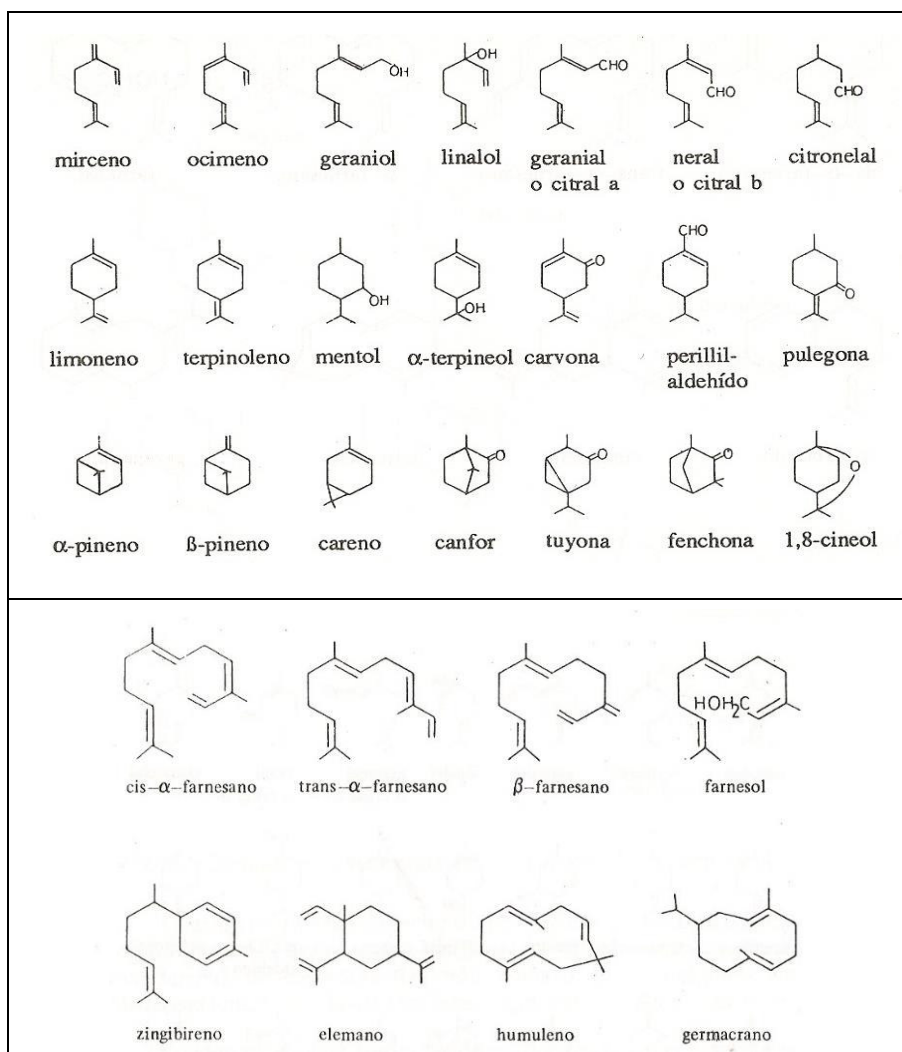
**Figura 2.17.** Aceite esencial en las vesículas de la cáscara de naranja.  
(a) Cáscara fresca de naranja; (b) microfotografía adaptado de Allaf et al. (2013).

Este aceite esencial está compuesto mayormente de d-limoneno, su composición química y calidad depende de varios factores influyentes, tales como: condiciones geobotánicas del medio de cultivo, la variedad y grado de maduración de los frutos, modo de manejo y almacenamiento de la matriz vegetal (fresco, seco, fermentado, etc.), y los métodos de obtención (mecánico, termomecánico o extracción mediante fluidos supercríticos). El aceite esencial, de sabor intenso y olor agradable, puede encontrar aplicaciones variadas, tales como: en perfumería y cosméticos, industria farmacéutica, industria alimentaria, en la producción de jabones, como medicina, etc. Por otro lado; los residuos finales de la muestra, libre de solventes, pueden

destinarse para producir compost, de uso agrícola, y como sustratos, (Ceron y Cardona, 2011; [http://es.wikipedia.org/wiki/Aceite\\_de\\_naranja](http://es.wikipedia.org/wiki/Aceite_de_naranja)).

### 2.3.3.2 Composición química del aceite esencial de naranja

*“Está constituido principalmente por monoterpenos, sesquiterpenos y compuestos oxigenados. Los monoterpenos son hidrocarburos que tienen en su estructura dos unidades isoprénicas ( $C_5H_8$ ), y los sesquiterpenos poseen tres de estas unidades. Los compuestos oxigenados son los mayores contribuyentes en el olor y el sabor característico del aceite esencial de la naranja. Sin embargo; los monoterpenos y sesquiterpenos contribuyen pero en una pequeña proporción”, (Guenther, 1948; Luna, 2007). Estructuras y composición, ver Fig. 2.17 y Tabla 2.8.*



**Figura 2.18.** Algunos monoterpenos y sesquiterpenos contenidos en el aceite esencial de naranja, (Look O., 1994; Chemat y Strube, 2015).

**Tabla 2.8.** Composición química del aceite esencial de naranja

Nº	COMPUESTOS	Min	Max	Promedio
<b>Alcoholes</b>				
1	Linalol	0.30	5.30	2.80
2	1-Nonanol	0.10	0.10	0.10
3	Terpin-4-ol	0.06	0.20	0.13
4	$\alpha$ -Terpineol	0.10	0.50	0.30
<b>Aldehídos</b>				
5	Citral	0.05	0.20	0.13
6	Citronellal	0.10	0.10	0.10
7	Decanal	0.10	0.70	0.40
8	Dodecanal	0.05	0.20	0.13
9	Geranial ( $\alpha$ -Citral)	0.06	0.20	0.13
10	Heptanal	0.03	0.05	0.04
11	Hexanal	0.006	0.02	0.04
12	Neral ( $\beta$ -Citral)	0.01	0.20	0.04
13	n-Nonanal	0.06	0.20	0.13
14	Octanal	0.20	2.80	1.50
15	Perillaldehyde	0.02	0.02	0.02
16	$\alpha$ -Sinensal	0.03	0.03	0.03
17	$\beta$ -Sinensal	0.06	0.09	0.08
18	Tetradecanal	0.05	0.09	0.07
19	Undecanal	0.01	0.20	0.11
<b>Ésteres</b>				
20	Acetato de Neranilo (o de geranilo)	0.10	0.10	0.10
21	Formiato de Neranilo (o de geraniol)	0.10	0.10	0.10
22	Acetato de octilo (Octanol acetato)	0.10	0.10	0.10
<b>Hidrocarburos</b>				
23	trans- $\alpha$ -Bergamoteno	0.06	0.06	0.06
24	$\delta$ -Cadineno	0.10	0.10	0.10
25	$\beta$ -Cubebeno	0.10	0.10	0.10
26	p-Cimeno	0.20	0.20	0.20
27	$\beta$ -Elemeno	0.05	0.05	0.05
28	(E)- $\beta$ -Farneseno	0.02	0.07	0.05
29	D-Limoneno	83.0	97.0	90.0
30	$\beta$ -Myrceno	0.90	2.10	1.50
31	$\alpha$ -Pino	0.10	0.60	0.35
32	Sabineno	0.10	0.60	0.35
33	$\gamma$ -Terpineno	0.10	0.10	0.10
34	$\gamma$ -Terpinoleno	0.10	0.10	0.10
35	Valenceno	0.10	0.20	0.15
<b>Cetonas</b>				
36	D-Carvona (Carvol)	0.02	0.10	0.06
37	Nootkatone	0.01	0.01	0.01
<b>Nonvolátiles</b>				
		1.00	4.10	2.55

Ref.: adaptado por autor con datos de Shaw, 1979, (citado por Arce y Soto, 2008).

### 2.3.3.3 El Limoneno(\*)

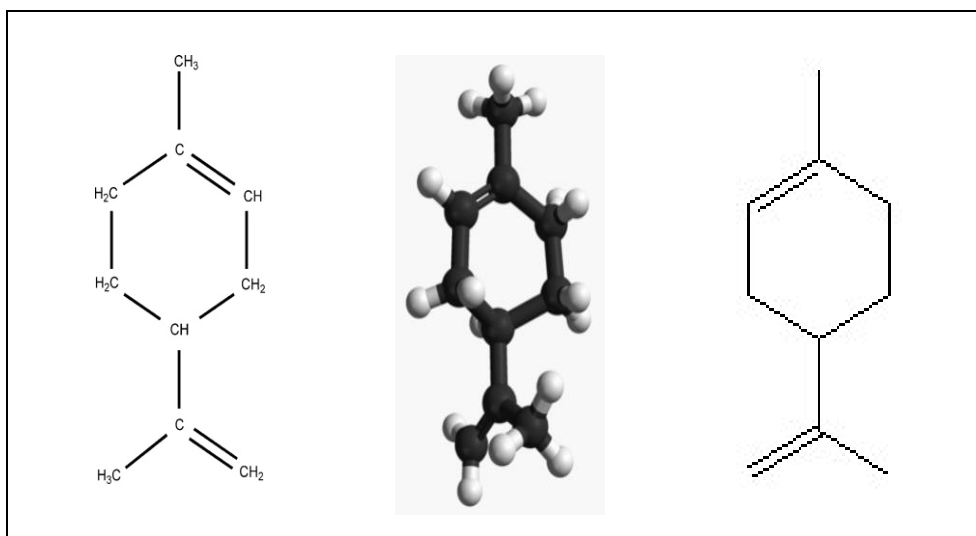
“El limoneno es un monoterpeno que se extrae de los aceites de cítricos, siendo el componente más grande (90-95%), y que da el olor característico a los mismos. Pertenece al grupo de los terpenos, en concreto limonoides, que constituyen una de las más amplias clases de alimentos funcionales y fitonutrientes, funcionando como antioxidantes. Posee un carbono asimétrico como estereocentro. Por tanto; existen dos isómeros ópticos: *R-limoneno* y *S-limoneno*, también conocidos como *D-Limoneno* y *L-limoneno* (*dextro* y *levo*, respectivamente), ver Fig. 2.19.

El limoneno puede ser destilado del aceite de cítricos por diferentes técnicas. Los procesos de extracción y destilación son realizados en todas las regiones productoras de cítricos del mundo para satisfacer el aumento de demandas. Recientemente, se ha sugerido la energía de microondas para su destilación azeotrópica, considerándose esta técnica como un método eficaz, ya que ofrece tiempos de extracción cortos (sólo 30 minutos frente a 3 h en método convencional), además supone un bajo costo y baja producción de subproductos (en comparación a la destilación convencional). A continuación, se describe algunas características:

**a) Nombre IUPAC.-** 1-Methyl-4-(1-methylethenyl)-cyclohexene

**Sinónimos:** 1, 8(9)-*p*-Methadiene; 1-methyl-4-isopropenyl-1-cyclohexeno.

**b) Fórmula molecular.-** C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>



**Figura 2.19.** Estructura química de limoneno, e isómeros.

(Ref.: adaptado de: Gironi y Maschietti, 2010; <https://es.wikipedia.org/wiki/Limoneno>, 2016).

- c) **Propiedades.-** El limoneno es un líquido incoloro a temperatura ambiente. La pureza del d-limoneno comercial es aproximadamente del 90-98%, las impurezas son principalmente monoterpenos. Al tratarse de dos isómeros sus olores son distintos, el D-limoneno huele a limón mientras que el L-limoneno huele a pino. El limoneno es inflamable a una temperatura superior a 48°C, pero no tóxico. Su solubilidad en agua es muy baja, siendo su densidad de 0,84 g/ml. Debe mantenerse en un lugar fresco, seco y bien ventilado, fuera de la luz solar directa y el envase perfectamente cerrado para evitar su oxidación
- d) **Toxicidad.-** El limoneno y sus productos de oxidación son irritantes respiratorios y de la piel. La mayoría de los casos de irritación se deben a exposición industrial a largo plazo al compuesto puro, como en el desengrasado o preparación de pinturas. No hay evidencia de carcinogenicidad o genotoxicidad en seres humanos. Además, el limoneno puede ser oxidado en ambientes húmedos a carvona, que se trata de una sustancia tóxica. El d-limoneno es biodegradable, pero debido a su bajo punto de inflamación, debe ser tratado como residuo peligroso para su eliminación”.

(\*) Conceptos tomados, y resumidos, de <https://es.wikipedia.org/wiki/Limoneno>, 2016.

#### 2.3.3.4 Principales aplicaciones del limoneno

La conversión del *limoneno*, mediante epoxidación y biotransformación, es un proceso interesante porque los compuestos intermediarios obtenidos son utilizados para elaborar productos de alto valor comercial en la industria farmacéutica, alimentaria y cosmética, productos agroquímicos y de limpieza, en la producción de pinturas, como fluido refrigerante secundario, entre otros. En los últimos años hubo un progreso significativo en el estudio de la biotransformación del D-limoneno, especialmente con énfasis en la biocatálisis microbiana (por cepas de bacterias, hongos, levaduras y enzimas) que ocurren en condiciones moderadas, y en algunos casos, los productos son obtenidos de modo selectivo. La biotransformación de terpenos permite la producción de sabores y fragancias naturales en condiciones suaves de reacción. (Matura *et al.*, 2002; Martins *et al.*, 2007; Caovilla *et al.*, 2008; Marostica *et al.*, 2009; Kamitsou M. *et al.*, 2014; Bier, Medeiros y Soccol, 2016).

El proceso de epoxidación del limoneno, a temperaturas y presiones elevadas, emplean vías estequiométricas con permanganatos, perácidos o halohidruros, aunque, las tendencias ambientales y económicas hacen que este método sea inaceptable. Con el fin de sustituir estos procesos, se proponen rutas alternativas de procesos catalíticos con catalizador homogéneo heteropoliácidos y compuestos organometálicos; donde el uso de tamices moleculares basados en metales de transición en catálisis heterogénea, y específicamente en los procesos oxidativos, ha mostrado buenos resultados. (Stashenko *et al.*, 1996; Dariva, Dupont y De Souza, 2008; Graebin, Eifler y da Rosa, 2008; Marino *et al.*, 2008; Santa *et al.*, 2008; Wróblewska, Makuch y Miadlicki, 2016; Bonon, Kozlov, Bahú *et al.*, 2014).

Los productos derivados del D-limoneno están encontrando un amplio uso en la industria farmacéutica (Juárez *et al.*, 2010; Asif, 2014; Lipsa *et al.*, 2016), en la industria alimentaria (Liu Y. *et al.*, 2012; Filly *et al.*, 2015; Stratakos y Koidis, 2016; Rodríguez *et al.*, 2016-2017) como aromatizante y para dar sabor. También en la industria de productos de limpieza del hogar y en emulsiones (Wen, Yan y Liang, 2014; Pérez-Mosqueda *et al.*, 2015; Po-Hsien y Wen-Chien, 2015; Purwanti *et al.*, 2016; Shao, Maa y Qiu, 2016), como biosolvente (Golmakani *et al.*, 2014; Zhu Y. *et al.*, 2015) de resinas, pigmentos, tintas, pinturas. Además, en insecticidas (Ferrarini *et al.*, 2008; Hebeish *et al.*, 2008), ya que no es tóxico para los seres humanos y animales domésticos (De Almeida *et al.*, 2012; Yun-Xiao *et al.*, 2012; Anderson *et al.*, 2013; Kim y Lee, 2014), ni perjudicial para la jardinería, plantas de interior ni para el medio ambiente, por lo que se puede usar en hogares, oficinas y colegios.

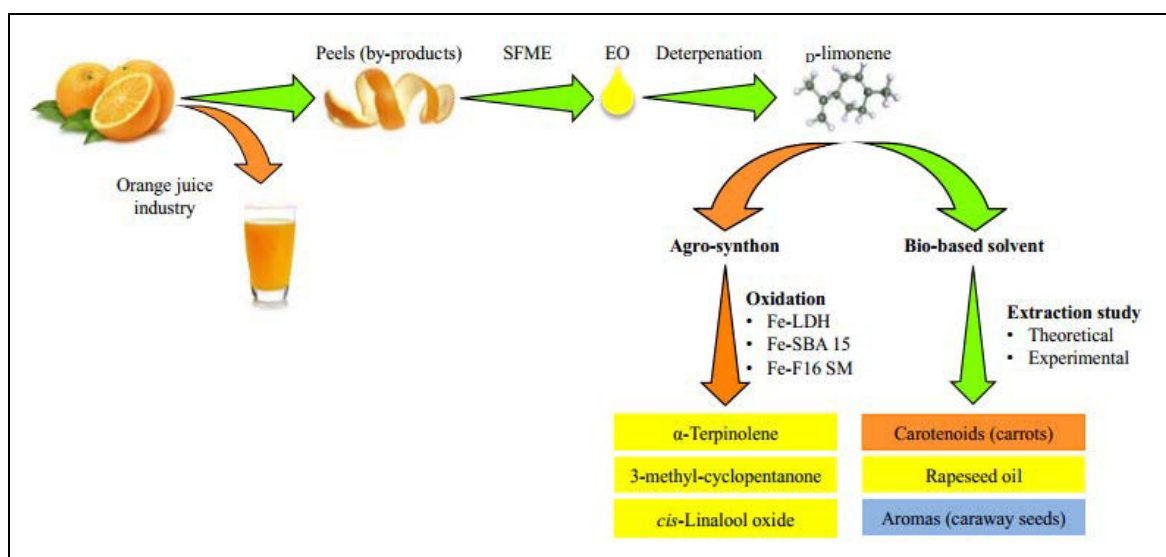
El limoneno también puede utilizarse como un sistema antimicrobiano eficaz para reducir el crecimiento microbiano y para mejorar la vida útil de los alimentos cárnicos, (Schelz, Molnar y Hohmann, 2006; Bicas y Pastore, 2007; Viuda-Martos, Ruiz y Fernández, 2008; Velásquez, Ávila y Palou, 2013; Acar, Kesbic, Yilmaz, *et al.*, 2015; Rivera *et al.*, 2015; Giarratana *et al.*, 2016; Montironi, Cariddi y Reinoso, 2016; Maté *et al.*, 2016-2017; Reda, El Hattab, Liang y Yuan, 2017).

Otro componente derivado del limoneno de gran interés es el alcohol perílico, un monoterpeno cíclico que se encuentra en muy baja cantidad en aceites esenciales. Es un agente relativamente no tóxico usado para pruebas preclínicas debido a sus propiedades terapéuticas. Recientes estudios parecen apuntar que tiene efectos anticancerígenos que incrementa los niveles de enzimas hepáticos

implicados en la detoxificación de carcinógenos. Estudios en animales demuestran que limoneno en la dieta reduce el crecimiento tumoral en mamíferos, (Martins *et al.*, 2007; Marostica, Rocha, Franchi *et al.*, 2009; Mirata, Heerd y Schrader, 2009; Młodzik, Wróblewska, Makuch *et al.*, 2016)

Martín-Luengo *et al.* (2008) y Zhao *et al.* (2008), lograron conversiones altamente selectivas de *limoneno* a *p-cimeno* por deshidratación catalítica del limoneno en tiempos de reacción cortos y bajo condiciones de "*solventes libres*" apoyados en sustrato mesoporoso de sílice-alúmina. La importancia de *p-cimeno* se debe a su utilización como producto intermedio en la industria química fina, en la síntesis de fragancias y aromas, herbicidas, productos farmacéuticos, producción de *p-cresol*, síntesis de tonalide, polímeros (PET), etc.

Aissou, Chemat, Zara y Fabiano (2016), realizaron estudios para transformar el limoneno como plataforma agroquímica para la producción de una amplia gama de compuestos de valor agregado para ingredientes farmacéuticos, cosméticos y de alimentos. En este contexto, la metodología aplicada en este estudio se centró en el concepto de biorrefinería, ver Fig. 2.20, ya que el D-limoneno se obtuvo por extracción de microondas sin disolventes de las cáscaras de naranja, un producto agrícola de la industria del zumo de naranja, seguido de un proceso de desterpenación.



**Figura 2.20.** Diseño experimental general de una biorrefinería, (Ref.: Aissou M. *et al.*, 2016).

(SFME: extracción de microondas sin solventes; EO: aceite esencial; Fe-LDH, Fe-SBA 15 y Fe-F16SM: catalizadores de hierro).



El limoneno se empleó como material de partida (agro-sintético) para sintetizar otros productos de alto valor con interés industrial, por oxidación catalítica usando tres diferentes catalizadores de hierro, dos soportes mesoporosos (Fe-SBA 15 y Fe-F16SM) y un soporte de hidróxido laminar doble (Fe-LDH). La capacidad del limoneno para ser utilizado como disolvente alternativo se evaluó utilizando dos herramientas de simulación: los parámetros de solubilidad de Hansen (HSPs) y el modelo de cribado para disolventes reales (COSMO-RS). Los resultados indicaron que el limoneno podría ser un prometedor solvente verde y sintetizador para sustituir al petróleo en la extracción o síntesis de compuestos bioactivos, para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> y de compuestos orgánicos volátiles (COV). Además, las industrias químicas y de alimentos buscan nuevas tecnologías para reducir el consumo de energía y disolventes, cumplir con requisitos legales sobre emisiones, seguridad de productos y procesos, mayor calidad. Así, se utilizó D-limoneno como disolvente alternativo para sustituir el n-hexano en la extracción de productos naturales bioactivos (carotenoides, aceites y aromas).

Aissou *et al.* (2016), manifiestan que *“en los últimos años el Limoneno ha adquirido mayor importancia por su demanda como disolvente biodegradable. Tiene aplicaciones como componente aromático y es ampliamente usado para sintetizar nuevos compuestos. El limoneno se considera un agente de transferencia de calor limpio y ambientalmente inocuo con lo cual es utilizado en muchos procesos farmacéuticos y de alimentos. Debido a la poca miscibilidad con el agua, puede emplearse como desengrasante flotante en estaciones de bombeo de aguas residuales, y como desengrasante de piezas y de tanques de inmersión. En aplicaciones desengrasantes, su relativo alto poder de disolvente implica el uso de pequeños volúmenes. Sin embargo, a causa de su baja volatilidad, los tiempos de secado son normalmente más largos que para los disolventes clorados más comúnmente usados. El D-limoneno está siendo considerado como un sustituto del metil-etil cetona, acetona, tolueno, xileno y muchos disolventes clorados. Sin embargo, en aplicaciones de síntesis química, la reactividad del doble enlace C=C debe ser tomada en cuenta, existe la preocupación de que esto podría conducir a la degradación del disolvente. El limoneno también ha sido explotado con resultados interesantes en química de polímeros, pero queda por ver si su quiralidad puede ser usada para inducir efectos similares en síntesis de moléculas pequeñas”*.

### 2.3.3.5 La desterpenación del aceite esencial de naranja

Según reportes de la literatura, ver Tablas 2.7 y 2.8, el aceite esencial de naranja generalmente está constituido por más del 95% de compuestos terpénicos (principalmente D-limoneno) que tiene un insignificante valor en el sabor, pero que afecta en las mezclas de sabores, perfumes, cosméticos, aromaterapia, etc. (resumido de Tien-Do *et al.*, 2015; y, Goncalves *et al.*, 2015). Por tanto; el procesamiento industrial de aceites esenciales naturales típicamente incluye una etapa de *desterpenación* para eliminar los componentes insaturados que pueden polimerizarse y dan lugar a la rancidez que perjudica la calidad del aceite esencial.

“Los terpenos son compuestos no polares, con hidrocarburos insaturados a lo largo de las cadenas de carbono, siendo susceptibles a reacciones de degradación, tales como polimerización (formación de resinas) y la oxidación por exposición al aire y la luz. Este proceso de deterioro genera un “*mal sabor*”, causando cambios significativos en el sabor original del aceite esencial. Para mejorar la calidad sensorial y la estabilidad de los aceites esenciales, se utiliza la *desterpenación* para enriquecer la mezcla con compuestos oxigenados, que consiste en eliminar parcial o totalmente los terpenos (generalmente limoneno) de los aceites esenciales de cítricos, permitiendo concentrar los compuestos oxigenados (aldehídos, alcoholes, ésteres y cetonas), conduciendo a un producto final más estable y mucho más soluble en agua. Los compuestos oxigenados son generalmente preferibles debido a sus sabores característicos, lo que indica una mayor calidad, y debido a esta preferencia, el contenido de compuestos oxigenados se ha convertido en un parámetro importante en la determinación del precio de los aceites esenciales”, (resumido de: Luna, 2007; Beneti *et al.*, 2011; Goncalves *et al.*, 2015).

Algunos investigadores afirman que los aceites esenciales naturales en la práctica industrial son “*parcialmente desterpenados*”, por las razones siguientes:

- Aumentar la concentración de los ingredientes activos de sabor y aroma. De acuerdo a la teoría, los terpenos juegan un menor rol sobre toda la gama de sabor o aroma. Sin embargo; esto no siempre es así, porque los terpenos son comparativamente débiles en aroma, pero presentan ciertos efectos que son indispensables en la reproducción del valor natural de los sabores o aromas.; (Albadalejo, 1999; Ruiz y Saavedra, 2007; Guala M. *et al.*, 2012).

- “Incrementar la solubilidad del aceite esencial en la prueba de alcohol, incluso de baja graduación; también en disolventes aptos para tecnología alimentaria. Además; los desterpenados son prácticamente solubles en agua a las dosis usadas en la aromatización de las bebidas refrescantes, y se elimina el antiestético collarín provocado por los terpenos en la parte alta de la botella”, (Albadalejo,1999).
- Aumentar la estabilidad del aceite esencial y eliminar la aparición de olores desagradables procedentes de la resinificación y enranciamiento provocados por los hidrocarburos terpénicos, (Albadalejo,1999).

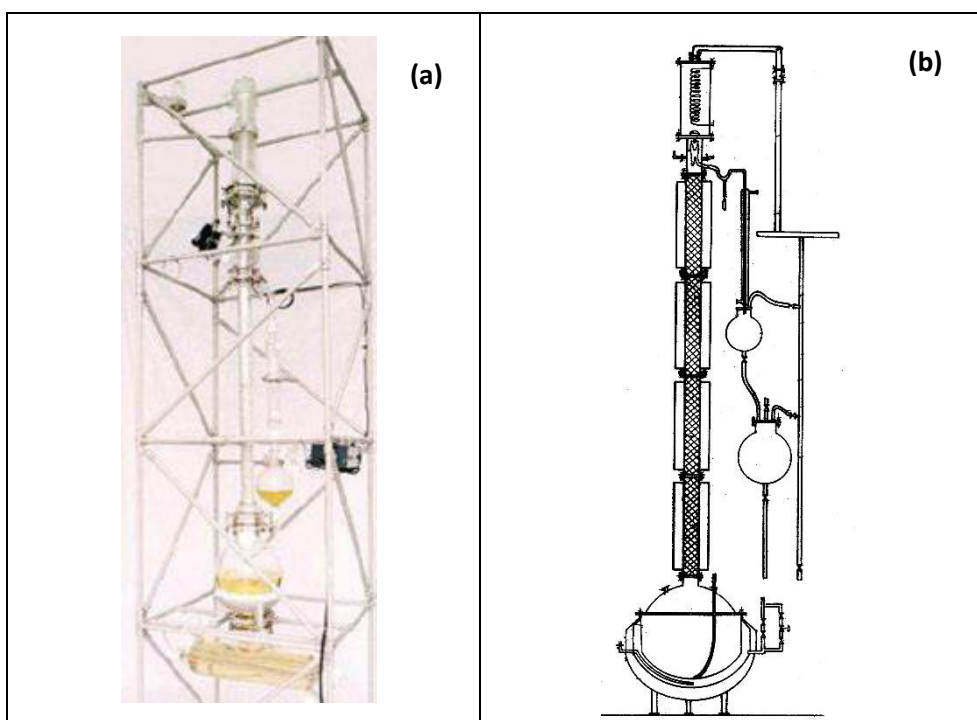
El Instituto de Investigación de Recursos Biológicos *Alexander von Humboldt*, (2003), afirma que “Los aceites esenciales crudos de cítricos que contienen terpenos, son sometidos a *procesos de desterpenación* mediante varios métodos, y de acuerdo a la concentración deseada se producen las siguientes calidades:

- ✓ Aceite esencial, AE, crudo o **Single Fold**.
- ✓ Aceite esencial **Dos Fold** (2x), es aquel al que le han quitado el 50% de los terpenos presentes en el *Single Fold*.
- ✓ Aceite esencial **Tres Fold** (3x), es aquel al que le han quitado el 50% de los terpenos presentes en el *Dos Fold*. Así se van quitando sucesivamente el 50% de los terpenos presentes en cada caso hasta obtener un aceite esencial 4x, 5x, 6x, 7x, 8x, 9x, y por último el
- ✓ Aceite Esencial **Diez Fold** (10x), considerado como el aceite esencial sin terpenos, aumentado su calidad organoléptica, estabilidad y precio en el mercado respecto al AE crudo”.

Los procesos de desterpenación actualmente utilizados, que objetivan conseguir aceites más estables y de mejor calidad y pureza, son los siguientes:

- a) **Destilación fraccionada a vacío**.- Es la operación más utilizada para la separación en compuestos puros o fracciones de mezclas. El fraccionamiento se basa en la diferencia de volatilidad de los compuestos, definido por la volatilidad relativa. La separación de las mezclas multicomponentes, como los aceites esenciales, generalmente se hace en una columna de rectificación, que

trabaja en modo discontinuo, debido a que las cantidades de esencia utilizadas son muy pequeñas (de 0.50 a 5 L). La rectificación o fraccionamiento es una operación a contracorriente en varias etapas, lo cual permite aumentar el grado de pureza de los componentes de la mezcla. En una columna de rectificación, cada etapa representa una destilación sencilla, ver Fig. 2.21.



**Figura 2.21.** Columna de fraccionamiento batch; (a): destilador de vidrio, empacada; (b): esquema de una columna batch.

(Adaptado de Luna, 2007; Geankoplis, 2006).

*“La destilación fraccionada a vacío, de aceites esenciales, consiste en aislar la fracción con mayor proporción en componentes oxigenados. El gas sube desde el rehervidor y el líquido desciende desde el condensador. A medida que el gas asciende se va enriqueciendo con los componentes más volátiles. Lo contrario le ocurre al líquido, el cual a medida que desciende se enriquece con los compuestos menos volátiles. La parte superior de la torre se denomina sección de enriquecimiento y la parte inferior de la torre sección de empobrecimiento. Parte del vapor condensado es devuelto a la torre (reflujo) y otra parte se recoge como destilado. La relación entre el reflujo y el destilado*

*que sale de la torre se denomina relación de reflujo externo. El tiempo de operación para alcanzar cierto grado de pureza depende de esta relación”,*

De acuerdo a la publicado por Luna H., (2007). *“Para facilitar el contacto gas-líquido, en las torres se instalan platos o éstas se rellenan con material de empaque (anillos Rasching, anillos Pall, etc.). La pureza final de cada componente depende, entre otros factores, del diseño del plato o del tipo de empaque escogido. En las columnas batch, generalmente, al inicio del proceso todo el vapor, que se condensa, es devuelto a la torre hasta alcanzar el estado estable. Luego, se da salida al condensado de la torre y, finalmente, se escoge la relación de reflujo dependiendo del grado de pureza deseado”.*

Según cita de Albadalejo, (1999), *“La concentración final obtenida, en la operación realizada tras una nueva destilación a vacío es más bajo que en la primera fase, reuniendo aquellas fracciones que permitan obtener las características deseadas de solubilidad en alcohol, densidad y rotación óptica. Los rendimientos que se obtienen varían mucho de unos frutos cítricos a otros siendo los más bajos los que corresponden a mandarina (1%), naranja dulce (3%), limón (6%), y muy superiores en el caso de la bergamota (40%)”.*

- b) Extracción con disolvente.** - Se lleva a cabo en flujo contracorriente con dos disolventes inmiscibles entre sí, como el pentano y el alcohol metílico diluido. Cada uno de ellos al atravesar el aceite va solubilizando los compuestos solubles -hidrocarburos terpénicos en el pentano, y los compuestos oxigenados en el alcohol metílico - y a continuación se eliminan los disolventes; el pentano se evapora a presión atmosférica, mientras que el alcohol metílico se evapora bajo vacío a temperatura inferior o igual a 55°C. Cuando se recupera un 80% del alcohol, el líquido residual se diluye en cinco volúmenes de solución salina y la esencia se separa por decantación. Si el *aceite esencial desterpenado* se ha de destinar a consumo alimentario se utiliza alcohol etílico de diferente graduación, (resumido de Albadalejo Q., 1999).
- c) Cromatografía de adsorción.**- *“con éste método se elimina completamente hidrocarburos monoterpénicos y sesquiterpénicos, como adsorbente se usa desde ácido silícico, alúmina, etc. hasta bentonita, tierra de diatomeas, etc.; se hace una primera elución con hexano para arrastrar monoterpenos y*

sesquiterpenos; como eluyente para arrastrar los compuestos oxigenados que quedan adsorbidos en la columna, se utiliza acetona, éter etílico, acetato de etilo o etanol” (Albadalejo, 1999).

d) **Nuevas tecnologías.-** industrialmente, como innovaciones tecnológicas aplicadas, se tienen:

- **Procesos de membrana.-** “la Ultrafiltración (UF) y la Ósmosis inversa (OR), utilizado para separar y concentrar la fracción terpénica sobre todo limoneno. Las membranas operando con UF retienen del 78 al 97% de limoneno presente en el efluente de la centrífuga en una concentración del 0,04% al 0,6%(v/v), la membrana en OR retiene del 87 al 99% del limoneno que está presente en cantidades comprendidas entre 0,06% y 0,23%. El contacto con el limoneno produce una progresiva disminución del flujo, más o menos drástica según el tipo de membrana, respondiendo mejor las de teflon que las de acetato de celulosa y éstas mejor que las de polisulfonas”, (Albadalejo Q., 1999).
- **Tratamiento enzimático.-** “de la emulsión obtenida durante el proceso de extracción en frío de aceites esenciales, que contiene cantidades considerables de sustancias pécticas provocando un aumento de la viscosidad que implica menores rendimientos en la centrifugación, y además éstas sustancias pécticas son responsables de posibles enturbiamientos del aceite esencial; el uso de enzimas pectolíticos, reduce la viscosidad y facilita la separación del aceite esencial y se obtiene más límpido. La enzima, que se puede añadir en dos puntos del ciclo – en las aguas de recirculación de la primera centrífuga tratadas durante unos treinta minutos con la enzima en ciclo cerrado y en la emulsión de alto contenido en aceite esencial obtenida en la primera centrífuga -, además de aumentar el rendimiento global de la extracción, disminuye el consumo de agua y reduce los volúmenes de efluentes finales, con lo que se producen mayores beneficios económicos”, (Albadalejo Q., 1999).
- **Extracción con fluidos supercríticos.-** “utilizando anhídrido carbónico que a temperaturas superiores a 31°C y presiones mayores de 74 bar, es un fluido capaz de actuar como disolvente en función de su densidad, que es

*directamente proporcional a la presión e inversamente a la temperatura a que se encuentra; a valores altos de densidad el poder disolvente es mayor, haciéndose más selectivo conforme disminuye”, (Albadalejo, 1999).*

- **Hidrogenación catalítica.-** herramienta novel en la búsqueda de nuevos ingredientes de sabor a partir de fuentes naturales, da lugar a nuevos aceites con un contenido reducido en gran medida de componentes insaturados. El análisis detallado de las transformaciones químicas que tienen lugar en estas mezclas de terpenos, estrechamente relacionadas, era posible sólo a través del uso combinado de cromatografía de gases de alta resolución (HRGC) con ionización de llama (FID), y también del uso de espectrometría de masas (MS), (Stashenko *et al.*, 1996).

#### 2.3.4 TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Diversas aplicaciones de la termodinámica a la ingeniería química se hacen a los sistemas en donde gases o líquidos multicomponentes experimentan cambios en su composición como resultado de procesos de mezcla y de separación, por la transferencia de especies de una fase a la otra, o por alguna reacción química. Las propiedades de tales sistemas dependen principalmente de la composición, temperatura y presión, (Smith, Van Ness y Abbott, 2003). La separación de los componentes de una mezcla líquido-vapor en fracciones de elevada pureza constituye uno de los problemas más importantes de la industria de procesos químicos; por lo que se requiere disponer de datos de equilibrio L-V experimentales, o bien de relaciones termodinámicas para la estimación del equilibrio de fases, en sistemas multicomponentes.

La teoría moderna de la termodinámica molecular para el equilibrio de fases, específicamente del comportamiento de soluciones líquidas, están basadas sobre el concepto de composición local introducido por Wilson G. (1964). Dentro de las soluciones líquidas, las composiciones locales diferentes de la composición general de las mezclas, se presume que explican el orden de rango corto y las orientaciones moleculares no aleatorias que resultan de las diferencias en el tamaño molecular y en las fuerzas intermoleculares. Se fundamenta en el tratamiento de la Energía

Libre de Gibbs en exceso, y su relación con el coeficiente de actividad  $\gamma$  (Smith, Van Ness y Abbott, 2003; Prausnitz, Litchenthaler y Gomez, 2000).

$$\left| \frac{\partial (ng^E)}{\partial n_i} \right|_{P,T,n_{j \neq i}} = R.T.Ln\gamma_i^L \quad (2.1)$$

#### 2.3.4.1 Modelos para estimar los coeficientes de actividad $\gamma$

Según la literatura (Smith *et al.*, 2003, Lombira, 1994; Prausnitz *et al.*, 1980, 2000), los modelos de composición local tienen flexibilidad limitada para el ajuste de datos, son adecuados para la mayor parte de los fines de la ingeniería. Implícitamente son generalizados a sistemas multicomponentes, sin la introducción de cualquier parámetro más allá de los requeridos para describir los sistemas binarios constituyentes. Entre los modelos modernos de composición local, se tienen:

- a) Ecuación de Wilson.-** formulado por Wilson G. (1964), postula un modelo que resulta adecuado para una gran variedad de mezclas no ideales; es una generalización semi-empírica de la ecuación de FLORY-HUGGINS. Para un sistema multicomponente se puede determinar el coeficiente de actividad para el componente  $i$  de la mezcla:

$$Ln \gamma_i = 1 - Ln \left( \sum_j^{NC} x_j G_{ij} \right) - \sum_k^{NC} \left( \frac{x_k G_{ki}}{\sum_j x_j G_{kj}} \right) \quad (2.2)$$

siendo;

$$G_{ij} = \left( \frac{V_j^L}{V_i^L} \right) \exp \left( -\frac{a_{ij}}{R T} \right); \quad \forall \quad a_{ii} = a_{jj} = 0.0; \quad a_{ij} \neq a_{ji} \quad (2.3)$$

El término  $a_{ij}$  es un parámetro de interacción binaria, determinado de modo empírico, relaciona la diferencia de la energía de cohesión entre par  $i$ - $j$  y  $i$ - $i$ . En ámbitos pequeños de temperatura, puede despreciarse sin afectar la precisión.

La ec. de Wilson no puede modelar el equilibrio Líquido-Líquido. Smith *et al.* (2003) manifiestan que existen ecuaciones generalizadas para la estimación de



los volúmenes molares de líquidos saturados  $V^L$ , que son dependientes de la temperatura, siendo la ecuación más simple propuesta por H. Rackett (1970):

$$V^L = V_C Z_R^{(1-T_r)^{0.2857}} \quad (2.4)$$

Prausnitz *et al.* (1980), proponen una modificación a la ecuación de Rackett:

$$V^L = \frac{RT_C Z_R^\tau}{P_C} \quad (2.5a)$$

$$\tau = 1 + (1 - T_R)^{0.2857}; \quad T_R \leq 0.75 \quad (2.5b)$$

$$\tau = 1.6 + \frac{0.00693}{T_R - 0.655}; \quad T_R > 0.75 \quad (2.5c)$$

siendo:

$Z_R$  : parámetro de Rackett;  $T_r$ ,  $T_C$ ,  $P_C$ : Temperatura reducida, temperatura y Presión, críticas.

**b) Modelo NRTL.-** (*Non Random Two Liquid*), el éxito de la ecuación de Wilson aceleró el desarrollo del modelo NRTL propuesto por Renon y Prausnitz (1968), la cual se fundamenta en una *teoría de “dos líquidos”*. En sistemas multicomponentes el coeficiente de actividad es determinado para cada componente  $i$  de la mezcla, así se tiene:

$$\ln \gamma_i = \sum_j^{NC} \left( \frac{x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} \right) + \sum_j^{NC} \left( \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \left[ \tau_{ij} - \sum_l^{NC} \left( \frac{x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \right] \quad (2.6)$$

donde:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}); \quad \tau_{ij} = \left( \frac{a_{ij}}{R T} \right); \quad (2.7a)$$

$$\forall \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} = 0.0; \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} = \alpha < 0.426 \quad (2.7a)$$

NC: número de componentes de la mezcla;  $x_i$  : fracción mol del componente  $i$ -ésimo, de fase líquida en la mezcla;  $R$ : constante de los gases, en términos de energía;  $T_j$  : temperatura absoluta, en K.

Esta ecuación contiene tres parámetros que se obtienen mediante regresión de los datos de equilibrio, dos de interacciones binarias ( $a_{ij}$ ,  $a_{ji}$ ), y uno que

representa el recíproco de los números de las coordenadas de la red cristalina  $\alpha_{ij}$ ; estos parámetros son específicos para cada par de especies en particular, son independientes de la temperatura y composición. La ecuación NRTL se ha usado ampliamente, y es superior a la ecuación de Wilson, en el sentido que se puede usar para representar sistemas Líquido-Líquido.

- c) **Modelo UNIQUAC.-** (*Universal Quasi Chemical*), este modelo fue desarrollado en base a una teoría Cuasi Química (Abrams y Prausnitz, 1975), donde la función de energía libre de Gibbs en exceso se toma como la suma de dos partes aditivas: un término combinatorial  $g^C$  (explica el tamaño molecular y las diferencias de forma de las especies puras) y un término residual  $g^R$  (explica las interacciones moleculares), es decir:

$$g^E = g_i^C + g_i^R \quad (2.8)$$

Para sistemas multicomponentes el coeficiente de actividad de la mezcla para cada componente  $i$ , considerando el factor *combinatorial* y el factor *residual*, se puede determinar de la manera siguiente:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.9)$$

Los términos combinatorial y residual del coeficiente de actividad para un sistema multicomponentes, se puede calcular como sigue:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - \frac{\phi_i}{x_i} + \ln \left( \frac{\phi_i}{x_i} \right) - \frac{z}{2} q_i \left[ 1 - \left( \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) + \ln \left( \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \right] \quad (2.10a)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_j^{NC} \theta_j G_{ji} \right) - \sum_k^{NC} \frac{\theta_k G_{ik}}{\sum_j^c \theta_j G_{jk}} \right] \quad (2.10b)$$

donde;

$$G_{ji} = \exp\left(-\frac{a_{ji}}{R T}\right); \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{NC} x_j q_j}; \quad \varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{NC} x_j r_j} \quad (2.11)$$

*NC* : Número de componentes de la mezcla

*x<sub>i</sub>* : fracción mol del componente *i*, de fase líquida, en la mezcla

*q<sub>i</sub>* : parámetro de área de la molécula de van der Waals

*r<sub>i</sub>* : parámetro de volumen de la molécula de van der Waals

*a<sub>ij</sub>* : parámetro de interacción binaria, obtenido de data experimental.

Siempre y cuando se elija un valor razonable para el número de coordinación de la red **Z**, el coeficiente de actividad resulta relativamente insensible a la selección de dicho número, Abrams y Prausnitz (1975) recomiendan el valor de **Z = 10**. Los parámetros de interacción binaria (**a<sub>ij</sub>**, **a<sub>ji</sub>**) se obtienen por regresión de los datos experimentales (Anderson, Abrams y Grens, 1978).

La ecuación **UNQUAC** resulta apropiada tanto para sistemas miscibles como inmiscibles, y solamente requiere dos parámetros ajustables por cada par binario; ésta ecuación resulta tan satisfactoria como la ecuación de Wilson, pero no mejor para sistemas miscibles. Para sistemas líquido-líquido la ecuación UNQUAC es superior a la NRTL.

- d) **Modelo UNIFAC.**- *UNIfac Functional group Activity Coefficients*, este método propuesto por Gmhelning, Rasmussen y Fredenslund, (1982), describe a una mezcla como una solución de grupos funcionales de los cuales están formados las moléculas, más que una solución de las moléculas mismas. A su vez estos grupos funcionales están constituidos por unidades denominados subgrupos. El método **UNIFAC** se basa en el modelo UNQUAC, donde los coeficientes de actividad se determinan mediante la contribución de grupos que conforman la molécula. Este método también considera la contribución de dos efectos, análogo a UNQUAC, un factor *combinatorial* y un factor *residual*:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.9)$$

Los términos combinatorial y residual del coeficiente de actividad para un sistema multicomponentes, con modelo UNIFAC, puede calcularse como sigue:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln(J_i) - \left(\frac{z}{2}\right) q_i \left[ 1 - \left(\frac{J_i}{L_i}\right) + \ln\left(\frac{J_i}{L_i}\right) \right] \quad (2.12a)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \ln(L_i) \right] - \sum_k^{NG} Q_k \left[ \Theta_k \left( \frac{S_{ki}}{\eta_k} \right) - v_{ki} \ln\left(\frac{S_{ki}}{\eta_k}\right) \right] \quad (2.12b)$$

siendo;

$$r_i = \sum_k^{NGK} v_{ki} R_k; \quad q_i = \sum_k^{NGK} v_{ki} Q_k \quad (2.13a)$$

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j^{NC} x_j r_j}; \quad L_i = \frac{q_i}{\sum_j^{NC} x_j q_j} \quad (2.13b)$$

$$\Theta_k = \sum_i^{NC} x_i v_{ki}; \quad \eta_k = \sum_i^{NC} x_i S_{ki} \quad (2.13c)$$

$$\tau_{jk} = \exp\left(-\frac{a_{jk}}{T}\right); \quad S_{ki} = \sum_j^{NGK} Q_j v_{ji} \tau_{jk} \quad (2.13d)$$

donde;

$NC$  : Número de Componentes de la mezcla

$NGK$ : Número de subgrupos moleculares activos  $K$  en la mezcla

$X_i$  : fracción mol del componente  $i$  en la mezcla.

$v_{ki}$  : Número de grupos del tipo  $k$  en la molécula  $i$  (componente  $y$ )

$Q_k$  : Parámetro de área de Van der Waals para el grupo  $k$

$R_k$  : Parámetro de volumen de Van der Waals para el grupo  $k$

$a_m$  : Parámetros de interacción de grupos ( $a_{mn} \neq a_{nm}$ ), a partir de datos experimentales.

Los parámetros  $Q_k$  y  $R_k$ , relacionados por Bondi, y normalizados por Abrams y Prausnitz (1975), han sido tabulados a partir de datos experimentales, para los diferentes grupos estructurados  $k$ , (Fredenslund, Jones y Prausnitz, 1975).

El método UNIFAC es usado para predecir equilibrios Líquido-Líquido y Líquido-Vapor, se fundamenta en el concepto de contribución de grupos, para

mezclas No electrolíticas en un rango de temperaturas 300-425 K y a presiones bajas o moderadas. Este método es una herramienta usualmente utilizada en el Diseño de Procesos de Ingeniería Química para predecir datos de equilibrio cuando no se dispone de información experimental; los cálculos obtenidos son aproximados y no tienen la precisión que se requiere para un diseño final, deben ser mejorados con otros métodos (Larsen, Rasmussen y Fredenslund, 1987).

#### 2.3.4.2 Modelos para estimar el Coeficiente de Fugacidad $\phi$

Los coeficientes de fugacidad  $\phi_i^V$  y  $\phi_i^{sat}$  pueden ser obtenidos a partir de la ecuación del Virial. El coeficiente de fugacidad del componente  $i$  en una mezcla gaseosa de N componentes se obtiene mediante:

$$\ln \phi_i = \frac{2}{V} \sum_J^{NC} y_J B_{iJ} + \frac{3}{2V^2} \sum_J^{NC} \sum_K^{NC} y_J y_K C_{iJK} - \ln(Z) \quad (2.14)$$

Smith *et al.* (2003), afirman que para un rango de presiones de baja a moderadas la ecuación del virial puede truncarse hasta el segundo coeficiente, por tanto la Ec. (2.14) se puede simplificar y expresar en una forma más conveniente como sigue:

$$\ln \phi_i = \frac{P}{RT} \left[ 2 \sum_J^{NC} y_J B_{iJ} - B_m \right] \quad (2.15)$$

siendo;

$$Z = 1 + \frac{B}{V}; \text{ Factor de compresibilidad de la mezcla} \quad (2.16a)$$

$$V = Z \frac{RT}{P}; \text{ Volumen molar de la mezcla} \quad (2.16b)$$

$$B_m = \sum_i^{NC} \sum_J^{NC} y_i y_J B_{iJ}; \text{ segundo coeficiente virial de la mezcla} \quad (2.16c)$$

$B_{ij}$ ,  $C_{ijk}$ : coeficientes de interacción de mezcla, o cruzados, valor teórico o experimental.

Se utilizará las reglas de mezcla (Sandler y Orbey, 1998; Smith et al., 2003), para determinar el segundo coeficiente virial B, definidas como:

$$B_{ij} = \frac{RT_{c_{ij}}}{P_{c_{ij}}} (B^0 + \omega_{ij} B^1) \quad (2.17)$$

donde:

$$B^0 = \left( 0.083 - \frac{0.422}{T_{r_{ij}}^{1.6}} \right); \quad B^1 = \left( 0.139 - \frac{0.172}{T_{r_{ij}}^{4.2}} \right); \quad \omega_{ij} = \left( \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \right); \quad (2.18)$$

$$T_{c_{ij}} = \left( \frac{T_{c_i}}{T_{c_j}} \right)^{1/2} (1 - k_{ij}); \quad P_{c_{ij}} = \left( \frac{Z_{c_{ij}} R T_{c_{ij}}}{V_{c_{ij}}} \right); \quad (2.19)$$

$$Z_{c_{ij}} = \left( \frac{Z_{c_i} + Z_{c_j}}{2} \right); \quad V_{c_{ij}} = \left( \frac{V_{c_i}^{1/3} + V_{c_j}^{1/3}}{2} \right)^3$$

El término  $K_{ij}$ , se encuentra experimentalmente siendo su valor muy pequeño, y para situaciones desconocidas se aproxima a cero. Además; para un tratamiento más amplio debe aplicarse el método de Hayden y O'Connell (Prausnitz et al., 1980, 2000); es decir para cálculos más precisos se requieren de parámetros de asociación y solvatación, radio medio de giro, momento dipolar, etc.

#### 2.3.4.3 Determinación de la relación de Equilibrio Líquido-Vapor (VLE)

Según la literatura citada en la sección 2.3.4.1, el equilibrio termodinámico en un sistema formado por una mezcla líquido-vapor multicomponente, se puede expresar por la ecuación siguiente:

$$f_i^V = f_i^L; \quad (i = 1, 2, \dots, N\_Componentes) \quad (2.20)$$

La fugacidad del componente  $i$ -ésimo en la fase vapor se correlaciona con la presión parcial del componente:

$$f_i^V = \phi_i^V y_i P = \phi_i^V p_i \quad (2.21)$$

Análogamente; se puede expresar la fugacidad del componente *i*-ésimo en la fase líquida de esta manera:

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^{sat} = \gamma_i x_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \left[ \frac{V_i^L (P - p_i^{sat})}{R T} \right] \quad (2.22)$$

siendo;

- $\phi_i^V$  : coeficiente de fugacidad del componente *i*-ésimo en la fase vapor
- $y_i$  : fracción molar del componente *i*-ésimo en la fase vapor
- $P$  : presión total del sistema
- $p_i$  : presión parcial del componente *i*-ésimo en la fase vapor
- $\gamma_i$  : coeficiente de actividad del componente *i*-ésimo en la fase líquida
- $x_i$  : fracción molar del componente *i*-ésimo en la fase líquida
- $f_i^{sat}$  : fugacidad del componente *i*-ésimo puro, saturado, en la fase líquida
- $\phi_i^{sat}$  : coeficiente de fugacidad del componente *i*-ésimo puro, en la fase líquida
- $p_i^{sat}$  : presión de saturación del componente *i*-ésimo puro, obtenido a partir de correlaciones termodinámicas, (p. ej. ecuación de Antoine)
- $T$  : temperatura de Saturación
- $V_i^L$  : volumen del componente *i*-ésimo en la fase líquida; ec.2.19

El término exponencial de la Ec. 2.22 se denomina *factor de Poynting*; al reemplazar las ecs. 2.18 y 2.19 en Ec. 2.20 se obtiene la ecuación de equilibrio Líquido-Vapor:

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i p_i^{sat} \quad (2.23)$$

donde;

$$\phi_i = \left( \frac{\phi_i^V}{\phi_i^{sat}} \right) \exp \left[ \frac{-V_i^L (P - p_i^{sat})}{R T} \right] \quad (2.24)$$

El *factor de Poynting* en un rango de presiones bajas a moderadas difiere de la unidad solamente unas pocas milésimas, su omisión introduce un error que resulta despreciable (Smith *et al.*, 2003); por lo que la ecuación (2.24) se simplifica a:

$$\phi_i = \left( \frac{\phi_i^V}{\phi_i^{sat}} \right) \quad (2.25)$$

---

## Capítulo 3

---

# MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente estudio se ha desarrollado un método operacional a escala banco, para fraccionar a presión de vacío, el aceite esencial obtenido de las cáscaras de naranja, *Citrus sinensis* O. El trabajo experimental se realizó en el laboratorio de Investigación de la planta piloto FQIQ-UNMSM, complementariamente se realizaron algunos ensayos experimentales y mediciones en la Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión-Huacho, como también en la Universidad Nacional del Santa-Chimbote.

### 3.1 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

#### 3.1.1. Tipo de estudio

El trabajo de investigación es de naturaleza científico-tecnológica, que es realizado a través de un enfoque cualitativo y cuantitativo para comprobar la hipótesis. Se ha efectuado una revisión sistemática de la literatura para analizar el estado actual del arte, y poder conjugar los principios teóricos-experimentales del estudio.

El desarrollo experimental, del trabajo de tesis, fue realizado a escala banco en módulos implementados para los ensayos pertinentes programados.

#### 3.1.2. Alcances y Limitaciones de la investigación

Según aspectos conceptuales para una investigación científica, formulados por Hernández-Sampieri, (2014, p.89-98), consideramos lo siguiente:

##### 3.1.2.1 Alcances

- El estudio comprende, en su fase inicial, un entorno integrado de alcances de tipo exploratorio y correlacional. Para finalmente, en base a resultados obtenidos, integrar los alcances descriptivo y explicativo.



- El alcance exploratorio involucra la revisión sistemática de literatura realizada, donde se ha verificado que en nuestro medio no se desarrolla la rectificación de los aceites esenciales. Lo cual justifica el objetivo del estudio realizado, con una propuesta de base tecnológica.
- El estudio correlacional, en base a los resultados experimentales y simulados, pretende demostrar la correlación existente entre el grado de pureza del producto final, limoneno en fracción ligera, y la presión de vacío a la cual se realiza el fraccionamiento. Además, de otros parámetros operacionales inherentes como: tiempo, la velocidad de condensación, índice de refracción, y del equilibrio líquido-vapor.
- Finalmente, los alcances descriptivo y explicativo proporcionarán una base teórica, que pretende demostrar una alternativa de investigación con perspectiva tecnológica aplicado al campo agroindustrial, en el área de los aceites esenciales y sus productos derivados. En este caso particular, dar un valor agregado a los desechos de residuos cítricos (cáscaras de naranja), mediante procesos operacionalmente estandarizados y sistematizados, con tecnología propia y asequible.

### **3.1.2.2 Limitaciones**

- La falta de registros de parámetros estandarizados del proceso y de la caracterización de los aceites esenciales, y sus productos derivados, producidos en nuestro país, a nivel banco o planta piloto, al momento de realizar el presente estudio.
- La inversión económica en el estudio de investigación, para la compra de materiales e insumos varios, fue sufragado íntegramente por el autor. No se tuvo ningún apoyo institucional, lo cual influyó en la demora del tiempo previsto inicialmente.

### **3.1.3. Hipótesis**

#### **3.1.3.1 Hipótesis general**

Es posible fraccionar el aceite esencial crudo de cáscara de naranja, para obtener limoneno de alta pureza y otras fracciones, utilizando destilación al vacío.

### 3.1.3.2 Hipótesis específicas

- ✓ Es posible implementar, y operar de manera segura, un sistema de destilación fraccionada a vacío, para obtener limoneno y los productos de corte, a partir del aceite esencial de las cáscaras de naranja (*Citrus sinensis Osbeck*)
- ✓ Es posible caracterizar física, química e instrumentalmente, el aceite esencial de la cascara de naranja, y los productos de corte derivados del fraccionamiento al vacío.
- ✓ Es posible utilizar software aplicativo para evaluar los datos experimentales adquiridos, contrastando con los modelos matemáticos y de simulación, inherentes al proceso en estudio, desarrollando los cálculos con las técnicas numéricas y de optimización apropiadas.

### 3.1.4. Población y muestra

**Tabla 3.1.** Especificación de la población

Factor	Referencia
Aceite esencial crudo de cáscaras de naranja	obtenido por extracción de una matriz vegetal constituida por cáscaras secas y trituradas.

Ref.: elaborado por el autor (2016)

**Tabla 3.2.** Especificación de la muestra.

Factor	Referencia
Constituida por dieciséis (16) muestras, de 200 mL c/u, de aceite esencial de cáscaras de naranja.	Seleccionados desde una población apropiada, material fresco y en buenas condiciones de almacenamiento.

Ref.: elaborado por el autor (2016)

### 3.1.5. Variables de la investigación

**Tabla 3.3.** Tipos y distribución de variables

VARIABLES	DISTRIBUCIÓN EN DESTILACIÓN FRACCIONADA A VACÍO
<b>Independientes</b>	Presión del sistema, frecuencia de corte, relación de reflujo.
<b>Dependientes</b>	Composición de Limoneno y productos de corte.
<b>Intervinientes</b>	Temperatura, caracterización.

Ref.: elaborado por el autor (2016).

### 3.1.6. Diseño experimental

El diseño estadístico experimental contempla una amplia variedad de estrategias que son óptimas para generar la información que se busca. *“El diseño factorial completo  $2^k$ , describe los experimentos adecuados para conocer simultáneamente qué efecto tienen  $k$  factores sobre una respuesta y descubrir si interaccionan entre ellos. Estos experimentos se planean de tal forma que se varían simultáneamente varios factores no correlacionados para evitar experimentos redundantes. Además, los experimentos se complementan de tal modo que la información buscada se obtiene combinando las respuestas de todos ellos, para obtener la información con el mínimo número de experimentos (con menor costo) y con la menor incertidumbre posible (porque los errores aleatorios de las respuestas se promedian). Por su potencia y sencillez, su campo de aplicación es muy amplio”,* (Ferré, 2004).

**3.1.6.1 Factores y dominio experimental.-** En el presente trabajo se utiliza técnicas estadísticas del diseño factorial completo  $2^k$ . En la Tabla 3.4 se muestra los 3 factores escogidos y su dominio experimental, expresando los valores máximo y mínimo que pueden tomar, para evaluar y cumplir con el objetivo del presente estudio, fraccionamiento a vacío del aceite esencial.

**Tabla 3.4.** Factores y dominio experimental.

FACTORES	DOMINIO EXPERIMENTAL	
	Nivel (-)	Nivel (+)
$X_1$ : Presión del sistema (mm Hg)	122.4	760.0
$X_2$ : Frecuencia de corte (min)	5	10
$X_3$ : Relación de reflujo (L : D)	1:1	5:1

Ref.: Adaptado de Ferré (2004) y Beneti (2011).

**3.1.6.2 Diseño experimental codificado.-** El diseño factorial  $2^3$ , codificado, se muestra en la Tabla 3.5. Según Ferré (2004), *“los experimentos no deben realizarse en el orden indicado en la matriz de experimentos. El motivo es evitar que el efecto de un factor esté confundido con el de otro factor no intencionado y se introduzca sesgo en los valores de los efectos”*.

**Tabla 3.5.** Diseño factorial completo  $2^3$  y plan de experimentación.

MATRIZ DE EXPERIMENTOS			PLAN DE EXPERIMENTACIÓN		
$X_1$	$X_2$	$X_3$	Presión (mm Hg)	Frecuencia de corte (min)	Relación de reflujo (L : D)
-1	-1	-1	122.4	5	1: 1
-1	-1	+1	122.4	5	5: 1
-1	+1	-1	122.4	10	1: 1
-1	+1	+1	122.4	10	5: 1
+1	-1	-1	760.0	5	1: 1
+1	-1	+1	760.0	5	5: 1
+1	+1	-1	760.0	10	1: 1
+1	+1	+1	760.0	10	5: 1

(\*) Adaptado de Ferré (2004) y Beneti (2011).

### 3.1.7. Recolección de datos

En la Tabla 3.6 se muestra la organización de las técnicas, instrumentos, indicadores y procedimientos para la recolección de datos, utilizados en el estudio.

**Tabla 3.6.** Organización de las técnicas para la recolección de datos

TÉCNICA	INSTRUMENTO	INDICADOR	PROCEDIMIENTOS
<b>Observación</b>	Ficha de registro referencial.	Condiciones en el que se encuentra el lugar donde se realiza el experimento. Antes, durante y después de su desarrollo.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Elaborar instrumentos de registros de datos, confiables y válidos.</li> </ul>
	Ficha de registro referencial.	Condiciones en las que se desarrolla el trabajo experimental.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Obtener datos, cualitativos y/o cuantitativos, mediante observación y/o experimentación, y registrarlos en el instrumento respectivo.</li> </ul>
<b>Experimentación</b>	Ficha de registro de la información.	Registro de los parámetros operacionales, según el diseño experimental formulado, y del procedimiento experimental aplicado.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Clasificar, ordenar y codificar los diversos registros de datos recolectados.</li> </ul>
	Ficha de registro de la información.	Registro de resultados de la caracterización organoléptica, fisicoquímica y química; del aceite esencial crudo y de los productos de corte en el fraccionamiento.	

Ref.: elaborado por el autor (2016), en base a la metodología de la investigación científica.

### 3.1.8. Análisis e interpretación de datos

El análisis e interpretación de la información recolectada, se realiza contrastando los resultados experimentales con la predicción del modelado matemático. Para tal efecto se contará con la información necesaria y suficiente acerca de los fundamentos del proceso seguido, y en función a los objetivos del estudio. Para el análisis de los datos adquiridos, se utilizará los procedimientos siguientes:

- ✓ Técnicas del análisis lógico-matemático para la deducción y contrastación de los modelos matemáticos relevantes.
- ✓ Técnicas analíticas y numéricas para la solución, e interpretación, de los modelos matemáticos precitados.
- ✓ Reportes para el análisis de datos; expresados en forma de tablas y gráficos, necesarios para la interpretación de los resultados.
- ✓ Análisis y evaluación de resultados.
- ✓ Retroalimentación y formulación de conclusiones.

## 3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El trabajo experimental fue realizado en el Laboratorio de Investigación de la Planta Piloto de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la UNMSM-Lima. Asimismo, para algunas actividades complementarias se utilizó el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Ingeniería Química y Metalúrgica de la UNJFSC-Huacho, y laboratorios de la Facultad de Ingeniería de la UNS-Chimbote.

### 3.2.1 Materiales y reactivos

- a) Material de vidrio.-** pera de decantación, separador florentino, probetas, balones, erlenmeyer, vasos de precipitados (de 50 ml, 100 ml, 250 mL), cristalería conexas y envases de vidrio varios (transparente y color ámbar).
- b) Instrumentación y otros.-** picnómetros (5 y 10 mL), termómetros (digital y vidrio), multímetro digital; manómetros, vacuómetros, pH-metro digital, balanza digital; balanza analítica Sartorius ACCU-Lab, refractómetro digital ATAGO PAL-1; refractómetro ABBE mod. PZO-WARZAWA-RL1

NT-5626, microscopio Boeco x100 mod. XSZ-B01DN; válvulas de vidrio y metal, soportes metálicos, accesorios varios, etc.

**c) *Materia prima.***- cáscaras frescas de naranja (*Citrus sinensis* O.), aceite esencial crudo de cáscaras de naranja.

**d) *Reactivos químicos.***- etanol 96° GL, alcohol isopropílico (IPA), hexano, sulfato de magnesio, agua destilada, agua desionizada, etc.

### 3.2.2 Equipos y complementos varios

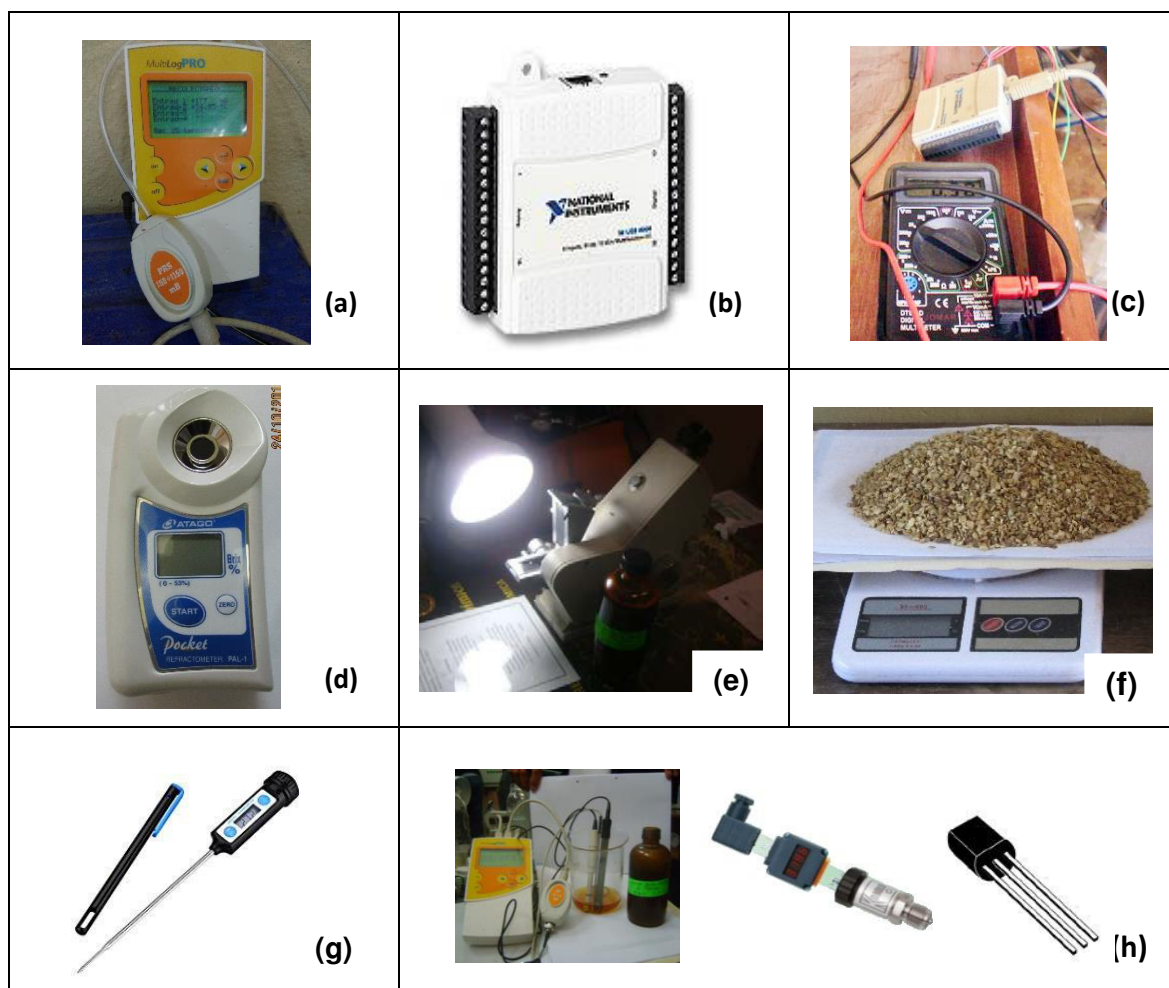
- ✓ 01 equipo extractor Soxhlet, de acero inoxidable, 1000 mL.
- ✓ 01 equipo hidroextractor de aceites esenciales, de arrastre por flujo continuo de vapor, de acero inoxidable, 9000 mL.
- ✓ 01 unidad experimental de extracción de aceites por flujo pulsante de vapor, acero inoxidable, equipado con accesorios e instrumentación.
- ✓ 01 unidad experimental de destilación fraccionada empacada con anillos de vidrio, equipada con bomba de vacío, accesorios e instrumentos varios.
- ✓ 01 estufa eléctrica industrial, con tres (03) bandejas.
- ✓ 01 molino de quijada, con motor eléctrico trifásico.
- ✓ 01 sistema recolector de datos ITP, modelo MultiLog PRO, con sensores de presión, temperatura, pH y conductividad.
- ✓ 01 tarjeta de adquisición de datos, National Instruments DAQ-USB608.
- ✓ 01 Laptop Toshiba, modelo Satellite CS-655.
- ✓ 01 cámara digital Canon PowerShot, modelo SX510-HS
- ✓ Complementos intangibles, programas y software libre o de licenciamiento (LabVIEW versión académica, Excel, minitab).

### 3.2.3 La adquisición y registro de datos experimentales

El trabajo experimental involucra diversas etapas, las cuales conllevan a adquirir, registrar y analizar datos experimentales, necesarios para los cálculos respectivos. Para la adquisición y registro de datos relacionados con la variación de presión y temperatura, se utilizó sensores conectados a un sistema recolector de datos

ITP\_multilog\_PRO; y en algunas ocasiones también una tarjeta de adquisición de datos National Instruments modelo DAQ-6008, con software LabVIEW de licencia académica. Los datos experimentales adquiridos son transferidos y almacenados en un ordenador portátil marca Toshiba modelo Satellite CS-655.

Para adquirir y registrar datos relacionados con la evolución del volumen en tiempo real, necesarios para determinar la velocidad de extracción del aceite esencial y la velocidad de condensación del limoneno en la destilación fraccionada, se utiliza una cámara digital Canon PowerShot, modelo SX510-HS, cuya data digital también fue almacenada en el ordenador portátil citado. En la Fig. 3.1 se muestran algunos de los instrumentos utilizados.



**Figura 3.1.** Instrumentos de laboratorio, varios, utilizados: (a) recolector de datos ITP; (b) tarjeta de adquisición de datos USB-6008; (c) multímetro digital; (d) refractómetro digital ATAGO; (e) refractómetro ABBE; (f) balanza digital; (g) termómetro digital; (h) sensores de presión, temperatura, pH y conductividad.

Ref.: las fotos e instrumentos (b, c, f, g) son propiedad del autor; los instrumentos (a, d, e, h) es propiedad de la UNJFSC.

Al culminar las diversas corridas experimentales, todos los datos registrados y almacenados en los dispositivos correspondientes, se clasifican y ordenan en forma de tablas para ser utilizados en los diversos cálculos y elaboración de gráficos, usando una hoja electrónica y otras aplicaciones, para el análisis e interpretación correspondiente.

### 3.2.4 El procedimiento experimental para la destilación fraccionada

*“Actualmente existe una demanda creciente de productos más puros, y también la necesidad de llevar a cabo una **intensificación de procesos** que implica desarrollar nuevas tecnologías que permitan reemplazar equipos de gran tamaño, costosos y con consumos altos de energía por otros más pequeños, menos costosos y más eficientes; o que posibiliten combinar varias operaciones en una menor cantidad de dispositivos que los requeridos en los procesos convencionales”, (Lutze et al., 2010).*

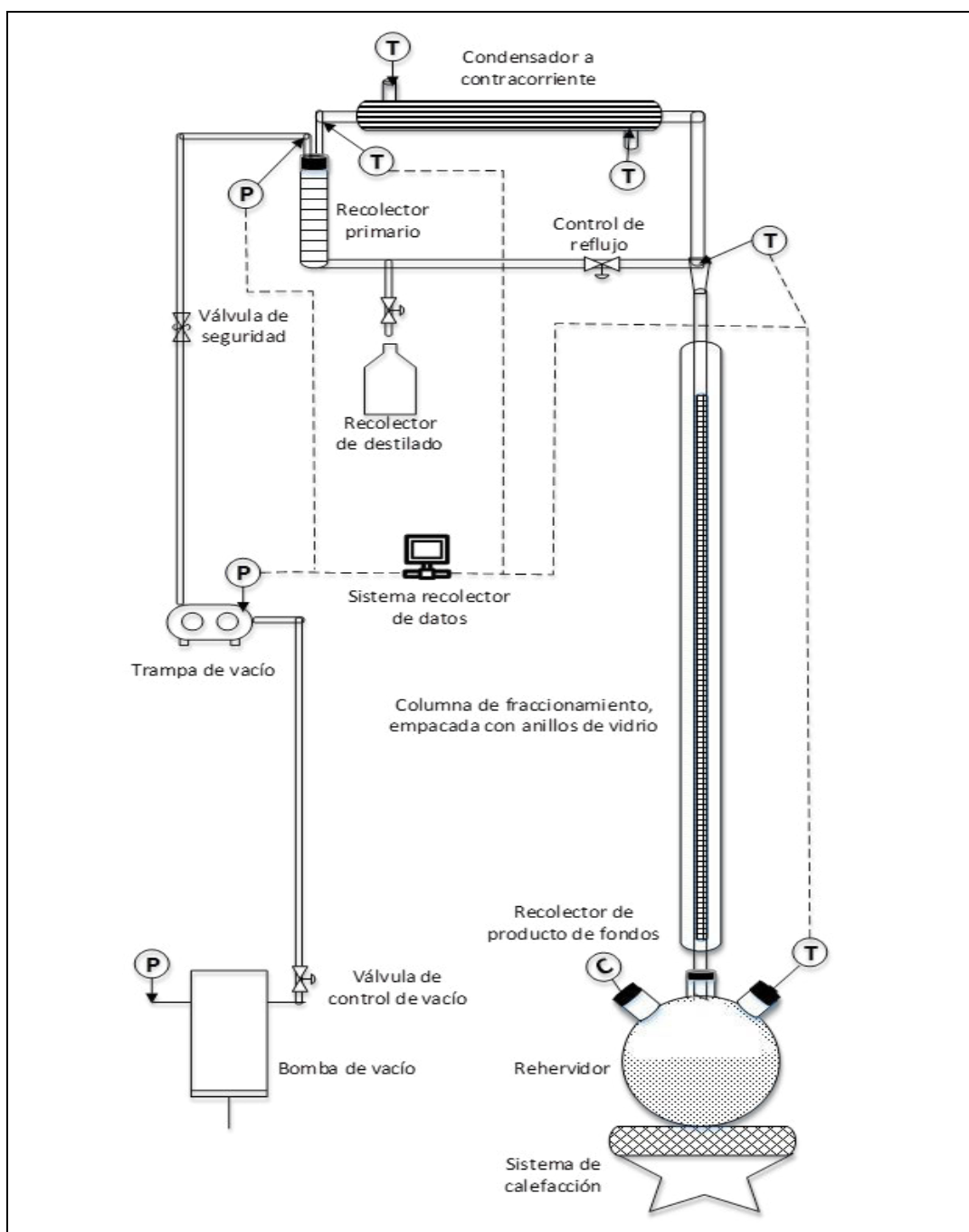
El objetivo del trabajo de tesis está enfocado en diseñar y evaluar un método experimental de rectificación del aceite esencial, crudo, extraído de las cáscaras de *Citrus sinensis* O. mediante destilación fraccionada, a diferentes valores de presión de vacío, para obtener limoneno, y otras especies, como producto en el destilado y un aceite destemperado como producto de fondo.

El aceite esencial, necesario para la operación de fraccionamiento, fue aislado desde una matriz vegetal consistente en cáscaras secas y trituradas de naranja. Este trabajo experimental preliminar, que es muy importante para asegurar la calidad y confiabilidad del aceite a utilizar, fue realizado siguiendo procedimientos experimentales descritos en la literatura. En la sección Anexos A.4 se detallan las principales características procedimentales, operacionales y resultados obtenidos.

Por tanto; disponiendo de recursos materiales locales se pudo implementar una unidad experimental para la destilación fraccionada de aceite esencial, a nivel de laboratorio, esquemáticamente ilustrado en la Fig. 3.2, la cual está constituida principalmente por: un rehervidor (matraz de vidrio con tres bocas, de 500 mL), columna de fraccionamiento de vidrio (1.1 m longitud y 13 mm diámetro, con 0.80 m de relleno con anillos de vidrio de 1.0 x 1.0 mm; aislado por una columna externa de vidrio de 4.5 cm diámetro), un condensador (de acero inoxidable), un dispositivo acumulador (probeta de 50 mL, para recolectar condensados y evaluar su velocidad), dispositivo para control de reflujo (válvula de control, y conector de vidrio



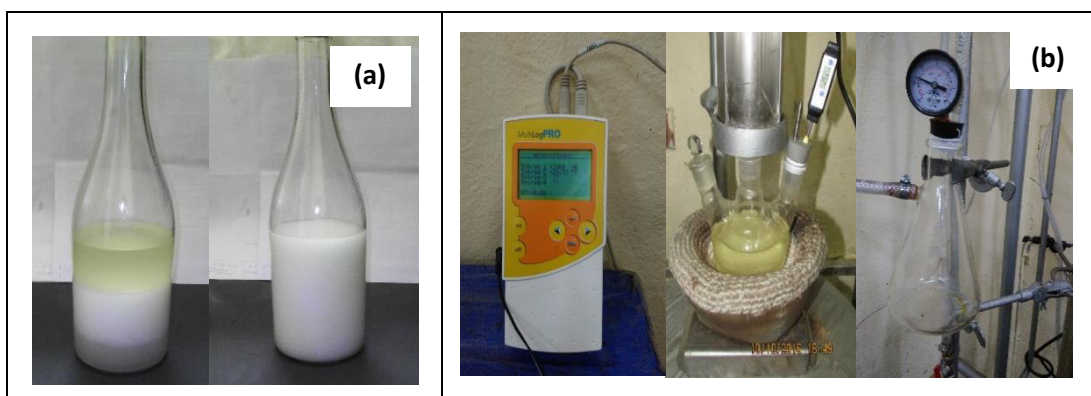
para retorno de condesando), recolectores de muestras (de vidrio 10 mL, para los cortes de destilado y fondos), trampa de vapor (dos dispositivos de vidrio, con hielo, para condensar volátiles en línea de vacío), una bomba de vacío, sistema de calentamiento (manta eléctrica de 220 VCA y 1500 w) y válvulas de control manuales (para aislar la columna en la recolección de cortes sin perturbar su presión de vacío).



**Figura 3.2.** Unidad experimental de destilación fraccionada, a vacío, de aceite esencial  
(Ref.: PFD elaborado por autor, implementado en Lab. de Investigación planta piloto FQIQ-UNMSM)

El trabajo fue realizado, por duplicado, según el plan de experimentación descrito en las Tablas 3.2 y 3.5. El procedimiento experimental consiste en:

- a) Arranque del sistema:** utilizando el aceite esencial crudo (AEC) de naranja, preparar una emulsión constituida por 200 mL de agua y 200 mL AEC, la cual debe agitarse vigorosamente para formar una sola fase que posteriormente debe cargarse al matraz rehervidor. A continuación; encender el sistema de calentamiento y supervisar que la presión de vacío y la temperatura, se encuentren dentro del rango de operación predeterminado. Esta operación preliminar, a reflujo total, es necesaria para permitir la estabilización de todo el sistema y dura aproximadamente una hora.



**Figura 3.3.** (a) emulsión de AE-agua, antes y después de agitar; (b) registro de la presión y temperatura del sistema, con emulsión en ebullición en los fondos.

Ref.: fotografías propiedad del autor (2017).

- b) Etapa de rectificación:** una vez que el sistema entra en régimen estable, el agua presente en la emulsión genera vapor y sirve como medio de transporte del aceite esencial a lo largo de la columna de destilación empacada, donde es fraccionado. En el condensador, con flujo de agua refrigerante en contracorriente, la mezcla es condensada y enfriada. Aparecen las primeras gotas de condensación, y se comienza a contabilizar el tiempo por unidad de volumen de condensado en el acumulador. Asimismo; después de fijar una relación de reflujo y la frecuencia de tiempo de corte pre-establecida, debe recolectarse muestras no acumulativas de 5 a 10 mL, de los productos de fondo y destilado simultáneamente, este procedimiento discontinuo se realiza cuidando que el aceite en el rehervidor no se agote.

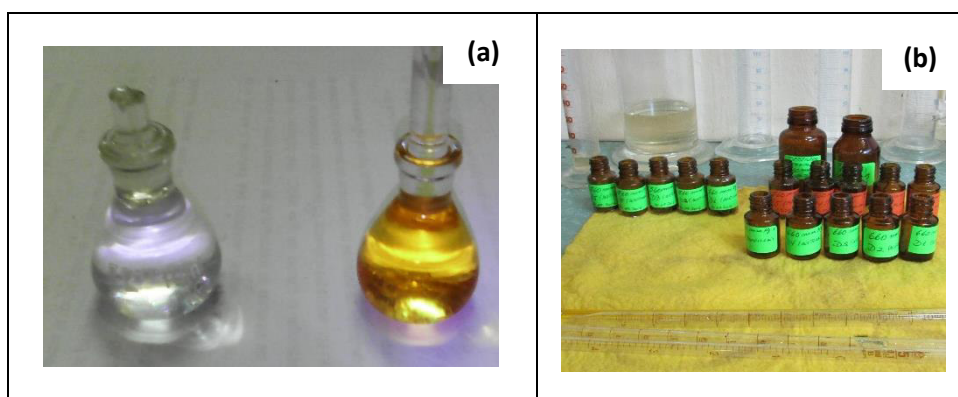
La columna empacada, con anillos de vidrio, funciona como una sección de enriquecimiento. A medida que el tiempo transcurre, la composición del aceite que se destila se va haciendo cada vez menos rica en el componente más volátil, limoneno en este caso.

Durante el fraccionamiento del aceite esencial debe evitarse la elevación de la temperatura hasta valores muy altos, razón por la cual la operación se efectúa necesariamente a presiones bajas ya que esto facilita el transporte del aceite, a estas condiciones sus componentes más delicados no son muy afectados.



**Figura 3.4.** Condensación de limoneno.  
Ref.: fotografías propiedad del autor (2017).

- c) Etapa final:** finalizada la etapa de fraccionamiento, el rehervidor y acumulador deben ser descargados y proceder a medir el contenido volumétrico del material para determinar el balance de materia. Los productos de fondo y destilado recolectados en los diversos cortes no acumulativos, en recipientes de vidrio de color ámbar, son decantados para eliminar vestigios de agua y almacenado en lugar apropiado, para su posterior análisis químico.



**Figura 3.5.** (a) productos de tope (limoneno) y fondos (aceite desterpenado);  
(b) recipientes rotulados para almacenamiento y análisis.

Ref.: fotografías propiedad del autor (2017).

### **3.2.5 Identificación cualitativa y cuantitativa de los productos obtenidos**

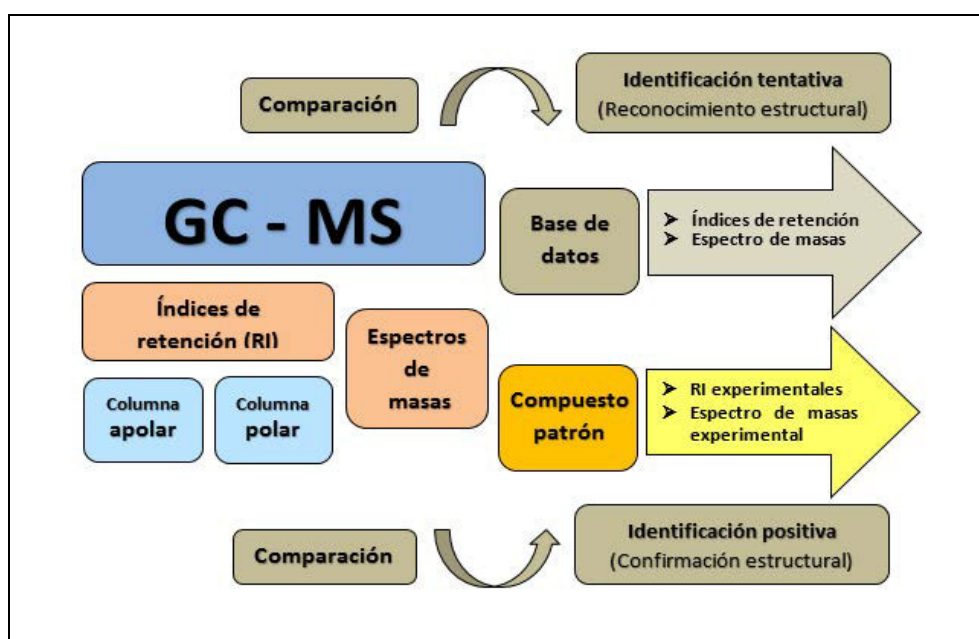
Los productos obtenidos (aceite esencial de cáscaras de naranja, y los compuestos constituyentes de los cortes, de destilado y fondos, del fraccionamiento a vacío) fueron caracterizados mediante un análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). Este trabajo analítico fue realizado, a solicitud del autor, en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo (LID) de la Unidad de Investigación en Productos Naturales de la Universidad Peruana Cayetano Heredia.

Los aspectos técnicos y procedimentales, proporcionados por el LID-UPCH, son los siguientes:

- ✓ El análisis GC-MS se realizó en un sistema modular marca Agilent Technologies que comprende un cromatógrafo de gases 7890 acoplado a un espectrómetro de masas 5975C, usando una columna capilar de sílica fundida Agilent DB-35ms J&W Ultra Inert 122-1545.67659 (60 m x 250  $\mu$ m ID; 0.25  $\mu$ m de espesor de película).
- ✓ Las condiciones de operación para obtener los espectros de GC-MS, fueron los siguientes: gas portador He a 1 mL/min; Split 20:1; Volumen de inyección 0.1  $\mu$ L; rampa de temperatura: empieza en 50 °C y sube 2.5 °C/min hasta 180 °C, 10 °C/min hasta 200 °C y finalmente 20 °C/min hasta 240 °C. La duración de cada corrida es 56 min. Se diluyó 20  $\mu$ L de muestra en 1mL de diclorometano.
- ✓ La mayoría de los constituyentes se identificaron mediante la comparación de sus índices de retención de Kováts, determinados con referencia a los estándares de los principales componentes disponibles en el laboratorio.
- ✓ La identificación se confirmó mediante la comparación de sus patrones de fragmentación espectral de masa con los almacenados en la base de datos NIST (National Institute of Standards and Technology - USA) y también con los datos de compuestos químicos de la biblioteca Flavor-Base. Las concentraciones relativas de los componentes se obtuvieron directamente de las áreas de pico GC obtenidas con GC-MS.

Los resultados del análisis GC-MS, particularmente muy estimulantes y halagadores por el trabajo realizado, son mostrados en el capítulo 4.

En la Fig. 3.6 puede observarse la estrategia analítica del método GC-MS (Miller, Hakim, Thomson *et al.*, 2008; Stashenko y Martínez, 2009 y 2010). También existe el método HPLC (High Performance Liquid Chromatographic) para identificar a los componentes de fase líquida o no volátiles (Tranchida, Zocalli, Bonaccorsi *et al.*, 2013; Porel, Sanyal y Kundu, 2014; Fan, Wu, Simon *et al.*, 2015).



**Figura 3.6.** Estrategia analítica general para la identificación tentativa o positiva de un compuesto presente en una mezcla-problema. Ref.: Stashenko y Martínez (2009, 2010).

### 3.3 METODOLOGÍA EN EL MODELADO MATEMÁTICO Y LA SIMULACIÓN

Esta sección está enfocada a desarrollar criterios metodológicos y algorítmicos para evaluar los diversos resultados experimentales obtenidos en el fraccionamiento a vacío de un aceite esencial, realizado a diferentes condiciones operacionales, necesarios para entender la fenomenología y determinar las interrelaciones entre los parámetros involucrados. En este trabajo de tesis se utilizó el aceite esencial aislado desde una matriz vegetal de cáscaras de naranja (*Citrus sinensis* O.).

Para efectos de cálculo se utilizarán modelos y correlaciones existentes en la literatura, con sus parámetros característicos (tomados directamente o deducidos mediante técnicas de optimización), que servirán para simular y predecir algunas propiedades cinéticas, físicas y termodinámicas; se considera que el aceite esencial es una mezcla multicomponente, según resultado del análisis GC-MS.

### 3.3.1 Modelos y correlaciones en el fraccionamiento del aceite esencial

#### 3.3.1.1 Determinación de los coeficientes cinéticos en la condensación

Para evaluar los datos experimentales de la Tabla 4.13, obtenidos en el recolector primario de la Unidad experimental de la Fig. 3.2, y obtener un modelo para predecir la velocidad de condensación del aceite destilado (con alto contenido de limoneno), se propone utilizar la ecuación de Langmuir ([https://es.wikipedia.org/wiki/Ecuación\\_de\\_Langmuir](https://es.wikipedia.org/wiki/Ecuación_de_Langmuir)), que en el dominio del tiempo puede expresarse de la manera siguiente:

$$-r_{COND} = \left( \frac{-dV_{COND}}{dt} \right) = \frac{\alpha_1 V_{COND}}{1 + \alpha_2 V_{COND}} \quad (3.1)$$

siendo;

$V_{COND}$ : volumen del condensado (mL), recolectado en acumulador;

$\alpha_1, \alpha_2$ : coeficientes cinéticos específicos.

García-Ochoa, (1993), expresa que *"La determinación de un modelo cinético mediante el método diferencial es una tarea complicada y difícil, porque requiere de la adquisición de una cantidad apreciable de datos confiables de velocidades de la especie clave. En el cálculo acostumbrado de aquellos valores por la diferenciación de datos discretos podría introducir errores serios. El cálculo de los parámetros puede ser realizado de varias formas, siendo la regresión no lineal la que proporciona mejores resultados"*.

Por tanto; considerando el modelo y los criterios teóricos expuestos, los coeficientes cinéticos específicos de la Ec. 3.1, se determinarán mediante el procedimiento de cálculo siguiente:

- i. Linearizar la Ec. (3.1), para obtener:

$$\left( \frac{1}{-r_{COND}} \right) = \frac{1}{\left( \frac{-dV_{COND}}{dt} \right)} = \left( \frac{1}{\alpha_1} \right) \cdot \left( \frac{1}{V_{COND}} \right) + \left( \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right) \quad (3.2)$$

- ii. Generar una función polinómica  $V(t)$ , con datos de la Tabla 4.13, la cual será correlacionada y derivada para obtener los coeficientes cinéticos  $\alpha_1, \alpha_2$  mediante la ecuación 3.2.

Los resultados de este procedimiento son presentados en las Tablas 4.16 y 4.17, y en forma consolidada con otros parámetros en la Tabla 4.18.

Cuando el volumen condensante está constituido por dos especies A y B, siguiendo los fundamentos teóricos de Atkins (2006, tema 25), las velocidades de condensación para cada especie pueden expresarse:

$$-r_A = \left( \frac{-dV_A}{dt} \right) = \frac{\beta_1 V_A}{1 + \beta_1 V_A + \beta_2 V_B} \quad (3.3a)$$

$$-r_B = \left( \frac{-dV_B}{dt} \right) = \frac{\beta_2 V_B}{1 + \beta_1 V_A + \beta_2 V_B} \quad (3.3b)$$

Los coeficientes cinéticos de la Ec. 3.3 pueden calcularse linealizando dichas ecuaciones, que tendrían la forma siguiente:

$$\left( \frac{1}{-r_A} \right) = \frac{1}{\left( \frac{-dV_A}{dt} \right)} = \left( \frac{1}{\beta_1} \right) \cdot \left( \frac{1}{V_A} \right) + \left[ 1 + \left( \frac{\beta_2}{\beta_1} \right) \left( \frac{V_B}{V_A} \right) \right] \quad (3.4a)$$

$$\left( \frac{1}{-r_B} \right) = \frac{1}{\left( \frac{-dV_B}{dt} \right)} = \left( \frac{1}{\beta_2} \right) \cdot \left( \frac{1}{V_B} \right) + \left[ 1 + \left( \frac{\beta_1}{\beta_2} \right) \left( \frac{V_A}{V_B} \right) \right] \quad (3.4b)$$

donde;

$V_A, V_B$  : volumen de condensado de especies A y B, (mL);

$\beta_1, \beta_2$  : coeficientes cinéticos específicos.

### 3.3.1.2 Determinación de la energía de activación en la condensación

Según reportes de la literatura (IUPAC, 2014; Connors K.A.,1990; [https://es.wikipedia.org/wiki/Ecuación\\_de\\_Arrhenius](https://es.wikipedia.org/wiki/Ecuación_de_Arrhenius)), experimentalmente se ha encontrado que tanto la constante de velocidad como también la energía de activación representan a los parámetros macroscópicos específicos de una reacción, que son relacionados con la temperatura mediante la ecuación de Arrhenius (1889), la cual también puede ser utilizada para modelar la variación de los coeficientes de difusión, de población de vacantes cristalinas, la velocidad de fluencia, y muchas otras

reacciones o procesos inducidos térmicamente. La citada ecuación tiene la forma siguiente:

$$k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) \quad (3.5)$$

Considerando que el fraccionamiento del aceite esencial de naranja es un proceso inducido térmicamente, para evaluar la energía de activación en la condensación, y sus demás parámetros cinéticos inherentes, se utiliza la ecuación de Arrhenius expresada como sigue:

$$k_{COND}(T) = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_{COND}}{RT}\right) \quad (3.6)$$

Que, en su forma linealizada se puede expresar así:

$$\ln k_{COND}(T) = \ln(k_0) + \left(\frac{-\Delta E_{COND}}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.7)$$

siendo;

$\Delta E_{COND}$  : energía de activación en la condensación; R: es la constante de gases;  $k_0$ : factor de frecuencia; T: temperatura absoluta;  $k_{COND}(T)$ : constante cinética, de condensación.

Los resultados obtenidos son presentados en la Fig. 4.12 y Tabla 4.17.

### 3.3.1.3 Evaluación de las condiciones de saturación

Según Smith *et al.* (2003), la ecuación clásica de Antoine proporciona una base excelente para obtener la presión de vapor de una sustancia en condiciones de saturación, interpolando entre valores razonables de temperaturas. En su forma general, se expresa mediante:

$$\log_{10} P^{sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad (3.7)$$

La principal ventaja de esta ecuación, es que los valores de las constantes A, B y C, están disponibles en la literatura (Yaws C., 1997, 1999, 2015; Poling *et al.*, 2004; NIST, 2016) para una gran cantidad de sustancias.



Una representación más exacta de los datos de presión de vapor requiere de ecuaciones más complejas; Yaws C. (1997, 1999, 2015), proporciona una ecuación de Antoine más rigurosa, incluyendo datos de las constantes, que tiene la forma:

$$\text{Log}_{10} P^{sat} = A + \frac{B}{T} + C \text{Log}_{10} T + D T + E T^2 \quad (3.8)$$

Considerando los resultados del análisis GC-MS, ver Tabla 4.4, del aceite esencial (AE) de cáscaras de naranja utilizado para evaluar su fraccionamiento en condiciones de presión de vacío, se verifica que es una mezcla natural compleja multicomponente, caracterizado por tener al limoneno como el componente principal con concentración relativamente alta (92.64%) en comparación con los otros componentes.

Asimismo, la Tabla 4.6 muestra las condiciones operacionales de la carga equi-volumétrica (AE + agua) que es alimentada al rehervidor para efectuar la destilación fraccionada. Además, la Tabla 4.9 proporciona las condiciones operacionales de presión y temperatura en la que se efectúa el fraccionamiento.

Como resultado de la revisión sistemática de la literatura realizada, se comprueba que es muy escasa y limitada la información de propiedades termodinámicas referente a los aceites esenciales, particularmente del aceite de naranja, quizá debido a su composición muy compleja. Pero después de un arduo trabajo de búsqueda, se ha podido encontrar relativa información para algunos de sus componentes puros, ver Tablas A.1 - A.3.

Por tanto; con la información experimental recolectada antes citada y los criterios expuestos, se utiliza la ecuación rigurosa de Antoine, Ec. 3.8, para determinar las condiciones de saturación del aceite esencial de cáscaras de *Citrus sinensis* O., de sus componentes, para la carga equi-volumétrica, y de los productos de corte, en destilado y fondos.

Para tal efecto; con toda la información disponible y utilizando técnicas numéricas de optimización, se ha podido simular y obtener los valores para las constantes (A, B, C, D, E), ver ejemplo de cálculos en sección A.3.1

Los resultados obtenidos son presentados en la Tabla 4.23 y Fig. 4.18, y consolidado como modelo predictivo en la Tabla 4.24. Estos resultados son muy importantes para el cálculo del equilibrio termodinámico líquido-vapor, que debe alcanzarse en la destilación fraccionada.

#### 3.3.1.4 Evaluación predictiva del equilibrio Líquido-Vapor (VLE)

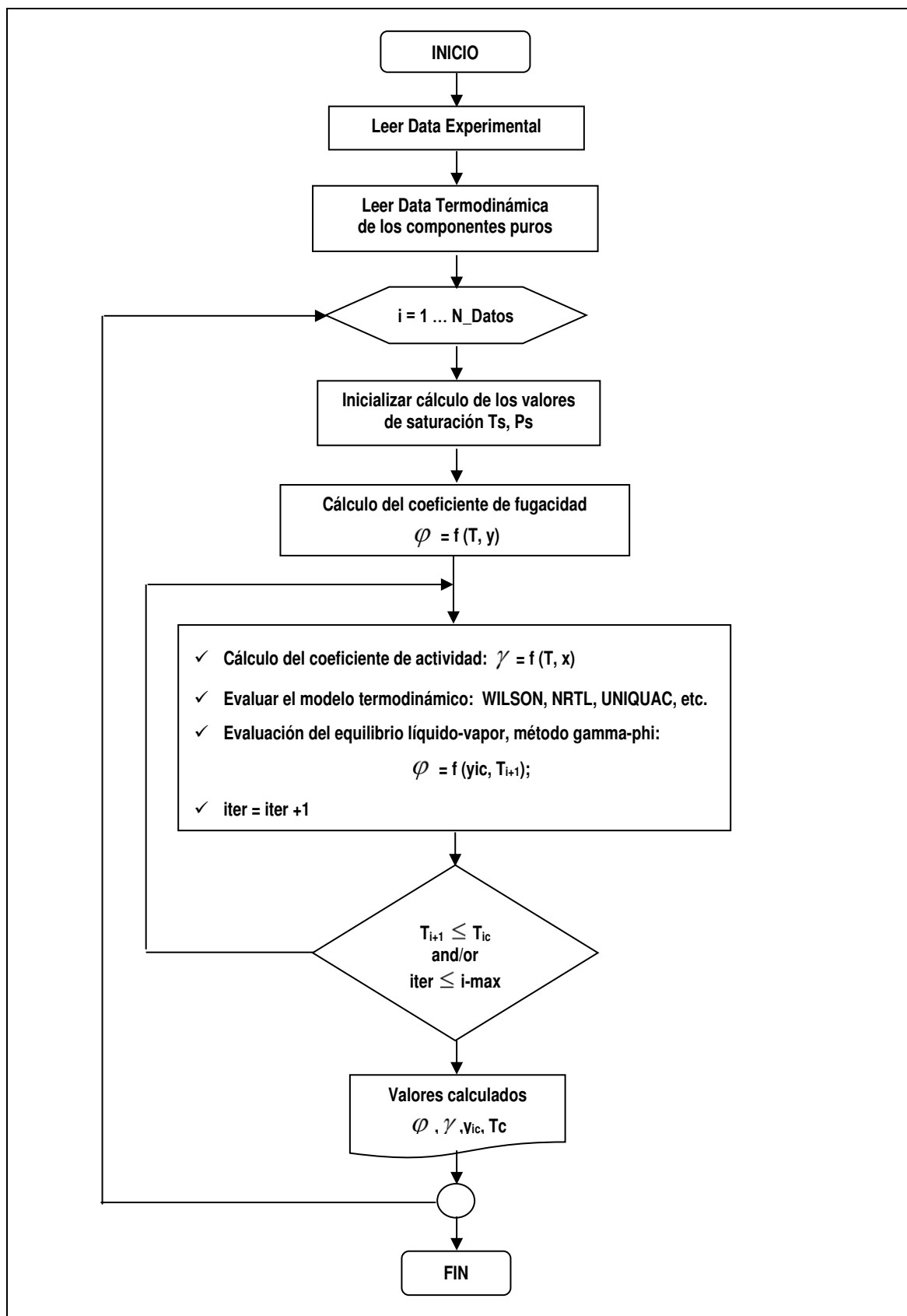
Smith *et al.*, (2003), manifiestan que existen cuatro clases de problemas fundamentales del VLE y de interés para la ingeniería química, que se describen a continuación:

- Presión de burbuja: Dados  $[x_i]$  y  $T$ , calcular  $[y_i]$  y  $P$ ;
- Temperatura de burbuja: Dados  $[x_i]$  y  $P$ , calcular  $[y_i]$  y  $T$ ;
- Presión de rocío: Dados  $[y_i]$  y  $T$ , calcular  $[x_i]$  y  $P$ ;
- Temperatura de rocío: Dados  $[y_i]$  y  $P$ , calcular  $[x_i]$  y  $T$ ;

De este modo, especificando  $T$  o  $P$  y la composición de la fase líquida o de la fase vapor, se realizan los cálculos necesarios dentro de esquemas iterativos, ver Fig. 3.7, debido a la compleja funcionalidad implícita de las ecuaciones de equilibrio descritos en la sección 2.3.4.

El fraccionamiento del aceite esencial de cáscaras de *Citrus sinensis* O. es una operación de equilibrio líquido-vapor. Para cálculos del equilibrio de fases se considerará datos y modelos termodinámicos, y esquemas de cálculo complementarios, tomados de la literatura especializada (Gupte y Daubert, 1986; Bernardo-Gil y Ribeyro, 1993; Yaws, 1997, 1999 y 2015; Sandler y Obey, 1998; Prausnitz *et al.*, 2001; Smith *et al.*, 2003; Poling, Prausnitz y O'Connell, 2004; Sandler S., 2006; Arce *et al.*, 2007; Arce y Soto, 2008; Gramajo *et al.*, 2008; Lue L., 2009; Clará, Gómez y Sólino, 2009 y 2010; Goncalves *et al.*, 2015), necesarios para analizar y evaluar con un enfoque predictivo la información recolectada, del fraccionamiento.

Por tanto; se pretende que los resultados obtenidos sirvan como base para desarrollar a futuro estudios más avanzados del equilibrio de fases en las operaciones de separación y purificación de los aceites esenciales, con un diseño experimental específico y análisis mucho más rigurosos.



**Figura 3.7.** Diagrama para el cálculo iterativo del equilibrio líquido-vapor. Ref.: elaborado por autor, con recopilación de literatura (Prausnitz *et al.*, 1980; Lombira, 1994; Smith *et al.*, 2003).

Los valores composicionales CG-MS de la Tabla 4.20, de los productos de corte, serán utilizados. También es necesario validar, hasta donde sea posible y aceptable, dicha información experimental con los modelos termodinámicos del Equilibrio Líquido-Vapor (VLE), dentro del esquema iterativo de la Fig. 3.7, que se resumen a continuación:

- a) Evaluación de los coeficientes de actividad.-** el modelo UNIQUAC descrito en la sección 2.3.4.1 es utilizado dentro del esquema iterativo.
- b) Evaluación del coeficiente de fugacidad.-** la ecuación virial, descrita en sección 2.3.4.2, será calculada dentro del esquema iterativo.
- c) Evaluación del equilibrio líquido-vapor.-** con el método gamma-phi, descrito en sección 2.3.4.3, y sus ecuaciones correspondientes.

Para efectuar los cálculos y elaborar las gráficas correspondientes, se utiliza la hoja electrónica de cálculo Excell y su complemento Solver.

### 3.3.2 Modelos predictivos para las propiedades fisicoquímicas

Las propiedades fisicoquímicas evaluadas experimentalmente, tanto para el aceite esencial aislado, como también para los productos de corte (en el tope y los fondos) del aceite esencial fraccionado a vacío, fueron la densidad y el índice de refracción.

Por tanto, utilizando los datos experimentales del Índice de refracción de los cortes del aceite esencial fraccionado (obtenidos a diferentes valores de presión de vacío y diversos tiempos de corte), ver Tabla 4.18, se propone un modelo predictivo, una forma de ecuación polinómica cuadrática, expresado como sigue:

$$\eta (P, t) = a_0 + a_1 P + a_2 t + a_3 P^2 + a_4 t^2 + a_5 P t; \quad (P/\text{mm Hg}, t / \text{min}) \quad (3.9)$$

Los resultados obtenidos, para los coeficientes, son presentados en la Tabla 4.19.

Puede formularse modelos polinómico empíricos, general y particular, en función de la Temperatura y la Presión, para predecir el valor de una variable “y”:

$$y(T^\circ C, P/\text{mmHg}) = b_0 + b_1 T + b_2 P + b_3 T P + b_4 T^2 + b_5 P^2 \quad (3.10)$$

*Índice de refracción :*

$$\eta_D (T \text{ ó } P) = \alpha_0 + \alpha_1 T \text{ (o } P) + \alpha_2 T^2 \text{ (o } P^2) \quad (3.11)$$

densidad :

$$\rho (T \text{ ó } P) = \beta_0 + \beta_1 T \text{ (o } P) + \beta_2 T^2 \text{ (o } P^2); \quad (3.12)$$

Por tanto, las ecuaciones 3.8 a 3.10, deben ser correlacionadas y validadas apropiadamente con los respectivos datos experimentales.

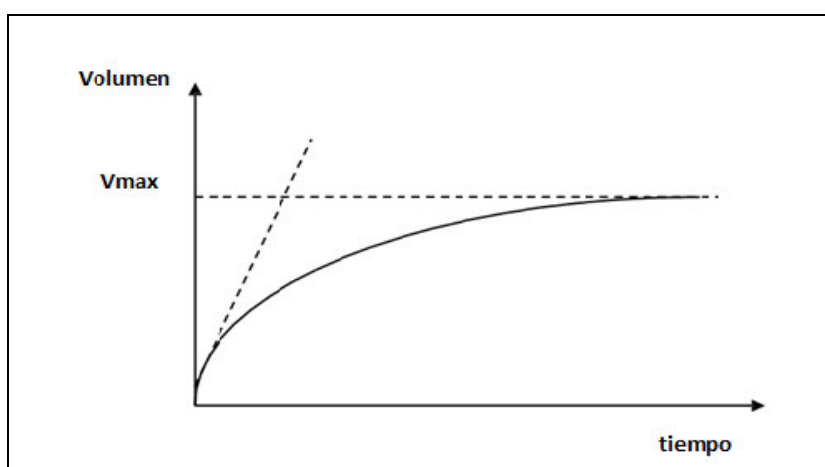
### 3.3.3 Modelos en la extracción del aceite esencial

El trabajo de tesis está orientado a obtener limoneno como producto de corte en la destilación fraccionada del aceite esencial de cáscaras de *Citrus sinensis* O., en condiciones de presión de vacío.

Para garantizar el éxito y confiabilidad del trabajo experimental, el aceite esencial requerido fue aislado desde una matriz vegetal consistente en cáscaras secas y trituradas de naranja, los detalles procedimentales en sección anexos A.4. Asimismo, es necesario conocer algunos conceptos relacionados con el proceso de aislamiento (extracción) de aceites esenciales, que se encuentran disponibles en la literatura habitual y que de manera concisa se describen a continuación:

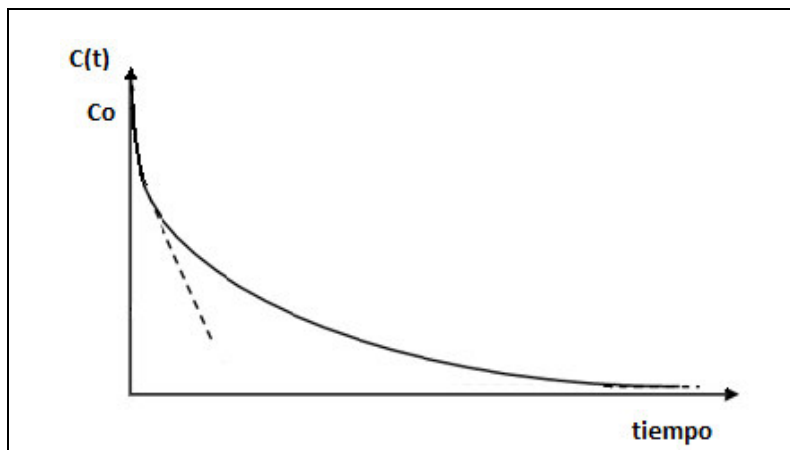
#### 3.3.3.1 Concentración másica del aceite esencial

Asumiendo que todo el volumen de aceite esencial (AE) contenido en una matriz vegetal puede extraerse al 100%. Además, el volumen acumulado del AE recolectado, durante la extracción, puede representarse mediante la Fig. 3.8, lo cual experimentalmente es verificable en la Fig. A.12.



**Figura 3.8.** Perfil de la evolución del volumen acumulado de aceite esencial, recolectado. Ref.: elaboración propia, 2016.

En cuanto a la evolución de la concentración másica del aceite esencial contenido en la matriz vegetal como función del tiempo, esquemáticamente puede ilustrarse mediante la Fig. 3.9



**Figura 3.9.** Perfil de concentración del AE en la matriz vegetal  
Ref.: elaboración propia, 2016.

Por lo expuesto, y de acuerdo a lo mencionado en la literatura (Reátegui, 2005; Cerpa, 2007; Palomino, 2012), la concentración másica del AE en la matriz vegetal puede calcularse como sigue:

**a) Concentración másica inicial:**

$$C_o = \left( \frac{\text{volumen máximo de AE}}{\text{masa de matriz vegetal}} \right) = \frac{V_{\max, AE}}{m_{MV}}; \quad (\text{mL} / \text{g}) \quad (3.13)$$

**b) Concentración másica evolutiva:**

$$C(t) = \left( \frac{V_{\max, AE} - V_{AE}(t)}{\text{masa de matriz vegetal}} \right) = \left( \frac{V_{\max, AE} - V(t)}{m_{MV}} \right); \quad (\text{mL} / \text{g}) \quad (3.14)$$

### 3.3.3.2 Evaluación de rendimientos

**a) Rendimiento relativo de pulso.-** en la extracción con flujo pulsado de vapor, Palomino (2016) propone que puede calcularse mediante:

$$E_f = \frac{\text{volumen de AE por pulso}}{\text{volumen de AE total}} = \frac{V_{AE\_pulso}}{V_{AE\_total}} \times 100; \quad (\%, \text{ v/v}) \quad (3.15)$$

**b) Rendimiento global másico.-** Reátegui (2005), Cerpa (2007), Palomino (2012, 2016); exponen que puede calcularse como sigue:

$$Y_{AE} = \frac{\text{masa total de AE}}{\text{masa de matriz vegetal}} = \frac{V_{AE\_total} \cdot \rho_{AE}}{m_{MV}} \times 100; \quad (\%, \text{ g / g}) \quad (3.16)$$

Siendo;  $\rho_{AE}$  : densidad del aceite esencial.

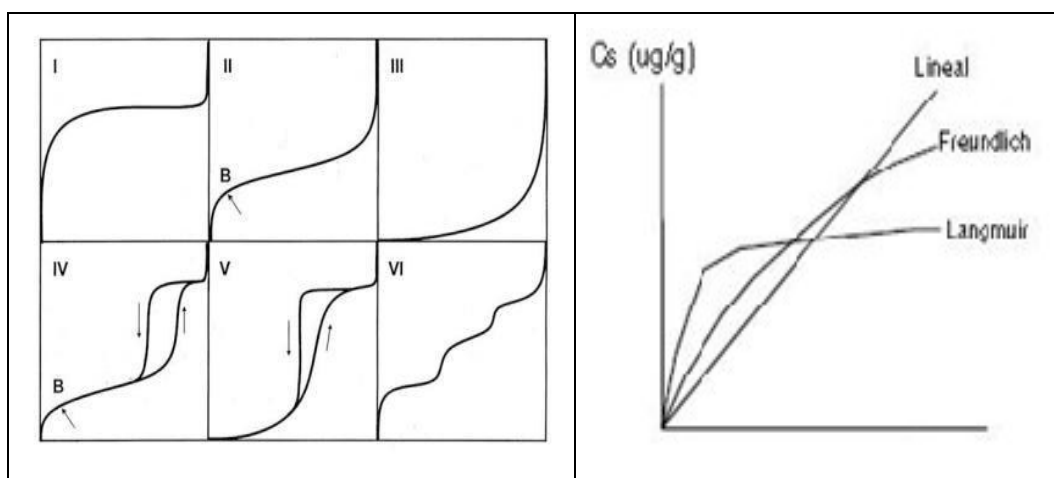
### 3.3.3.3 Determinación de los coeficientes cinéticos en el aislamiento

La Fig. A.12, elaborado con datos experimentales de la Tabla A.12, muestra los perfiles del volumen acumulado del aceite esencial obtenido, tendencia típica de la isoterma de adsorción propuesto por Langmuir, ver Fig. 3.10. Asumiendo que el aislamiento de aceites esenciales desde una matriz vegetal es una analogía del proceso de adsorción física sólido-líquido, la ecuación de Langmuir puede modelar la cinética (velocidad intrínseca) del aislamiento de AE, que puede ser expresada de la manera siguiente:

$$r_{AE} = \left( \frac{dC_{AE}}{dt} \right) = \frac{k_1 C_{AE}}{1 + k_2 C_{AE}} \quad (3.17)$$

donde;

$C_{AE}$ : concentración del aceite esencial (mL/g), en la matriz vegetal, como una función del tiempo t.;  $k_1$  y  $k_2$ : coeficientes cinéticos específicos.



**Figura 3.10.** Isothermas de adsorción, según IUPAC. (Tipo I corresponde a Langmuir).

Ref.: adaptado de <https://adsorciondegasesensolidos.wordpress.com/2015/07/27/1;>  
<http://procesosbio.wikispaces.com/Adsorcion>).

Teniendo en cuenta los criterios metodológicos citados en sección 3.3.1.1, y considerando que la extracción del aceite esencial (AE) se desarrolla en un dominio pseudo-continuo del tiempo, los coeficientes cinéticos de la Ec. 3.17 se determinan mediante el procedimiento de cálculo siguiente:

i. Linearizar la Ec. 3.13, para obtener:

$$\left( \frac{1}{r_{AE}} \right) = \frac{1}{\left( \frac{dC_{AE}}{dt} \right)} = K_1^* \left( \frac{1}{C_{AE}} \right) + K_2^* \quad (3.18)$$

$$K_1^* = \left( \frac{1}{k_1} \right); \quad K_2^* = \left( \frac{k_2}{k_1} \right) \quad (3.19)$$

ii. Calcular la concentración del aceite esencial en la matriz vegetal, en función del tiempo, con las Ecs. 3.13 y 3.14. A continuación, debe generarse una función polinómica, para los tiempos discretos definidos, la cual es correlacionada y derivada para obtener los coeficientes cinéticos  $k_1$  y  $k_2$  mediante las Ecs. 3.18 y 3.19.

Los resultados de este procedimiento de cálculo son presentados en las Tablas A.13 y A.14, y en la Fig. A.14.

### 3.3.3.4 Determinación de la energía de activación

Siguiendo el criterio de la sección 3.3.1.2, considerando que el aislamiento del aceite esencial de naranja es un proceso inducido térmicamente, utilizaremos por analogía la ecuación de Arrhenius para evaluar la constante de velocidad de extracción y sus demás parámetros cinéticos inherentes, expresada como sigue:

$$k_{AE}(T) = k_0 \exp \left( \frac{-\Delta E_a}{RT} \right) \quad (3.20)$$

siendo;

$\Delta E_a$  : energía de activación aparente; R: es la constante de gases;  $k_0$  : factor de frecuencia; T: temperatura absoluta;  $k_{AE}(T)$ : constante cinética, aparente.

Los resultados son reportados en las Tablas A.16- A.17 y Fig. A.16-A.17.



### 3.3.3.5 Determinación de la entalpía de adsorción

Está comprobado, según la literatura (<http://apuntescientificos.org/vanthoff-qfi.html>; [https://es.wikipedia.org/wiki/Ecuación\\_de\\_van't\\_Hoff](https://es.wikipedia.org/wiki/Ecuación_de_van't_Hoff)), que la velocidad de una reacción química aumenta con el aumento de temperatura, más allá que la extensión de este aumento varíe mucho de reacción a reacción. En termodinámica química, la ecuación de Van't Hoff (propuesta en 1884) es una descripción cuantitativa de la variación de la constante de equilibrio (K) de reacción con la temperatura absoluta (T), manifestándose por la diferencia de entalpía ( $\Delta H$ ), esta relación es:

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right) = \left( \frac{\Delta H^\circ}{R T^2} \right) \quad (3.21)$$

También puede evaluarse el efecto de la temperatura absoluta (T) sobre la constante de velocidad de extracción  $k(T)$ , y obtener la variación de entalpía ( $\Delta H$ ) de adsorción. Para tal efecto, por analogía, utilizaremos el modelo de Langmuir conjuntamente con la ecuación de Van't Hoff; mediante las relaciones siguientes:

$$r_{AE} = \left( \frac{dC_{AE}}{dt} \right) = \frac{k(T) C_{AE}}{1 + k(T) C_{AE}} \quad (3.22)$$

que puede reordenarse y factorizarse, quedando como sigue:

$$k(T) C_{AE} = \frac{(r_{AE})}{1 - (r_{AE})} \quad (3.23)$$

tomando logaritmos:

$$\ln k(T) + \ln C_{AE} = \ln \left( \frac{(r_{AE})}{1 - (r_{AE})} \right) \quad (3.24)$$

Asumiendo que, a nivel molecular, la velocidad de aislamiento ( $-r_{AE}$ ) del aceite esencial se mantiene constante y que la temperatura interna en el lecho varía:

$$\left( \frac{\ln k(T)}{\partial T} \right) + \left( \frac{\ln C_{AE}}{\partial T} \right) = 0 \quad (3.25)$$

Relacionando la Ec. 3.25 con la ecuación de Van't Hoff, Ec. 3.21, se determina la entalpía de adsorción ( $\Delta H_{ads}^o$ ) del aceite esencial, como se indica en la siguiente relación:

$$\left( \frac{\ln C_{AE}}{\partial T} \right) = - \left( \frac{\partial \ln k_{AE}(T)}{\partial T} \right) = \left( \frac{-\Delta H_{ads}^o}{R T^2} \right) \quad (3.26)$$

El método propuesto, adaptado para el aislamiento de aceites esenciales, está basado en los fundamentos teóricos de Atkins (2006, tema 25), los resultados obtenidos son presentados en la Tabla A.17 y Fig. A.18.

### 3.3.3.6 Entalpía de vaporización del aceite esencial

Smith *et al.* (2003), afirman que para sustancias puras la vaporización a presiones bajas puede calcularse utilizando la ecuación de Clausius. Asumiendo que el aceite esencial se comporta como una sustancia casi pura, debido a que su componente principal limoneno se encuentra en mayor cantidad, la ecuación citada puede expresarse como sigue:

$$\Delta H_{vap\_AE} = -R \frac{d \ln P^{sat}}{d(1/T)} = -R \frac{\ln \left( \frac{P_{AE}^{sat}(T_2)}{P_{AE}^{sat}(T_1)} \right)}{\left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]} \quad (3.27)$$

donde;

$\Delta H_{vap\_AE}$  : Entalpía de vaporización del aceite esencial;  $P_{AE}^{sat}$  : presión de saturación del aceite esencial;  $T_1$  : temperatura en el interior de la matriz vegetal;  $T_2$  : la temperatura global en el interior del lecho relleno.

La literatura, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C138863&Units=SI>, reporta valores para la entalpia de vaporización del limoneno (39.4 – 45.9 kJ/mol, para un rango de temperatura de 287 a 448 K).

---

## Capítulo 4

---

# RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN

### Interpretación, Análisis y Discusión

El propósito de este capítulo es presentar, interpretar, analizar y discutir los resultados experimentales obtenidos, del trabajo de tesis, contrastando los mismos con los respectivos modelos matemáticos y de simulación.

En concordancia con la secuencia operacional del proceso, primeramente, es presentado los resultados de la caracterización micrográfica de la matriz vegetal, constituida por cáscaras de naranja (*Citrus sinensis* O.) triturada, antes y después de ser sometida a la acción del vapor para su aislamiento.

Respecto a la extracción del aceite esencial, trabajo preliminar, se presentan los resultados del análisis cinético de su aislamiento, y los correspondientes a la caracterización organoléptica, fisicoquímica y química del producto obtenido.

Los resultados del fraccionamiento a vacío del aceite esencial, objetivo central de este estudio, son presentados seguidamente incluyendo la caracterización fisicoquímica y química de los productos de cabeza y fondo, el análisis de la cinética de condensación del limoneno, y finalmente se incluyen y discuten los resultados del análisis termodinámico del equilibrio de fases líquido-vapor.

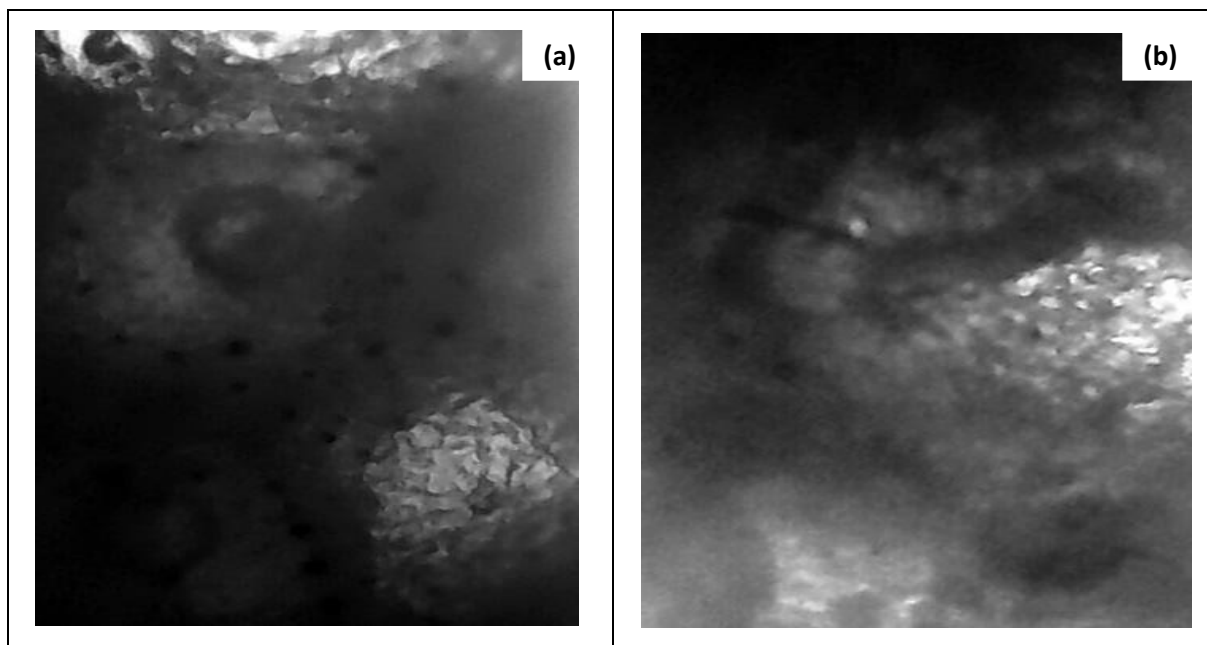
Los resultados de la caracterización química, del aceite esencial y de los productos del fraccionamiento, mediante GC-MS fueron determinados con alta confiabilidad en un laboratorio de investigación especializado en productos naturales; de igual manera, algunas propiedades físicas como la densidad e índice de refracción, fueron evaluados en un laboratorio local y contrastados con los obtenidos por el autor y otros obtenidos de la literatura.

## 4.1 PRESENTACIÓN E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

### 4.1.1 Caracterización micrográfica de la matriz vegetal

La materia prima constituida por una matriz vegetal de cáscaras de naranja, *Citrus sinensis* O., fue recolectada fresca y sometida a secado y molienda para el proceso de extracción del aceite esencial (fase preliminar muy importante para garantizar una buena calidad y en cantidad apropiada). Los detalles técnico-operacionales del trabajo previo, es presentado y explicado en la sección A.4 de anexos.

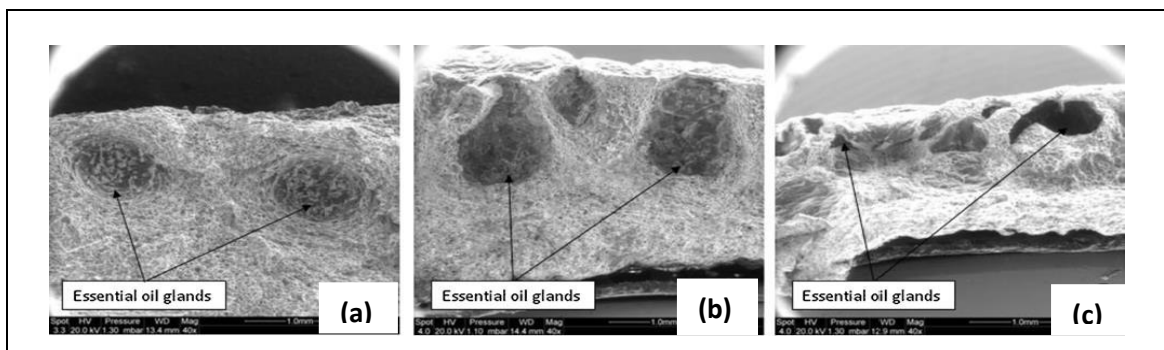
Por otro lado, utilizando un microscopio electrónico x 100, se obtuvieron dos micrografías que revela los cambios en la estructura interna de las cáscaras, antes y después de la extracción del aceite esencial con flujo pulsado de vapor. La Fig.4a es una imagen de la matriz vegetal, que muestra su estructura interna compacta y relativamente homogénea, observándose pequeñas regiones oscuras que corresponden a las glándulas donde se almacena el aceite esencial. La Fig. 4.1b es la estructura típica después de una extracción, se observa las glándulas vacías y deformadas, éstas fueron sometidas a tensiones termo-mecánicas y alta presión localizada, distinguiéndose la cubierta protectora más clara que corresponderían a las ceras, las cuales aún permanecen sobre la superficie y que muestran cierta reticencia frente a la acción del vapor pulsado.



**Figura 4.1.** Micrografías electrónicas de cáscaras de naranja: (a) seca sin tratar; (b) después de la extracción con flujo pulsante de vapor, PFS, (16 min aprox.).

Ref.: fotos de autor (2016), obtenido con un microscopio x100, en el laboratorio de microbiología de la UNJFSC-Huacho y con la colaboración del Dr. Huberto Noriega Córdova.

En la Fig. 4.2 se muestra una cascada de micrografías complementarias, obtenidas de la literatura especializada, captadas con equipos electrónicos de alta resolución.



**Figura 4.2.** Micrografías electrónicas complementarias, de cáscaras de naranja: (a) seca no tratada; (b) después de extracción DIC (120 min); (c) después de extracción HD (240 min). Ref.: (a, b y c, x200), Allaf, 2013. DIC: Drop pressure Instant Controlled; HD: HydroDistillation.

#### 4.1.2 Resultados en la extracción del aceite esencial

En esta sección se consolida los resultados más relevantes del proceso de extracción (aislamiento) del aceite esencial de cáscaras de naranja, es un trabajo experimental realizado previamente y que es complementario al trabajo principal objetivo de la tesis: fraccionamiento del aceite esencial en condiciones de presión de vacío, para obtener limoneno. Los aspectos técnicos operacionales, incluyendo cálculos, están descritos en anexos A.4. Estos son los criterios porque se reportan:

- ✓ *“Para garantizar el éxito en un trabajo de investigación, el aceite esencial debe ser de calidad y de origen confiable”,* (Tien-Do, 2015).
- ✓ Contrastar trabajos, y aportar información, en esta área del conocimiento.
- ✓ Es una base referencial para conocer el estado del arte, y construir sólidos conocimientos integrados en la tecnología de los aceites esenciales.

##### 4.1.2.1 Parámetros cinéticos, energéticos y correlaciones características

En concordancia con la literatura (Atkins, 2006; Cerpa, 2007; Palomino, 2007, 2016), y a la luz de los resultados obtenidos, el aislamiento de aceites esenciales puede considerarse como una adsorción física sólido-líquido a nivel molecular; a medida que aumenta la temperatura aumenta la movilidad de las moléculas de AE adsorbidas sobre la superficie de la matriz vegetal, aumentando la probabilidad de que escapen de esta superficie y son arrastradas por el flujo de vapor. El modelo de Langmuir,

las ecuaciones de Arrhenius y de Van't Hoff, son correlaciones útiles para describir la cinética del aislamiento del aceite esencial de cáscaras de naranja (*Citrus sinensis* O.). En la Tabla 4.1, se reportan los resultados.

**Tabla 4.1.** Parámetros cinéticos, energéticos y correlaciones, en el aislamiento del aceite esencial de cáscara de naranja con flujo pulsante de vapor.

PARÁMETROS Y CORRELACIONES	<valor>_1	Unidades	<valor>_2	Unidades
Coeficiente cinético, $k_1$	1.4659	(min. <sup>-1</sup> )	0.0244	(s <sup>-1</sup> )
Coeficiente cinético, $k_2$	19.334	(g_mv/mL_AE)		
Ln (k <sub>0</sub> )	0.9846			
Factor de frecuencia, k <sub>0</sub>	2.68E+00	(min. <sup>-1</sup> )	4.46E-02	(s <sup>-1</sup> )
Constante de gases, R	1.987	cal/(mol-K)	8.3143	J/(mol-K)
$\left(\frac{-E_a}{R}\right)$	-1.195E+05	(K)		
Energía de activación, aparente, $(-E_a)$	237.38	(Kcal/mol)	993.30	(kJ/mol)
$\left(\frac{-\Delta H_{ads}^o}{R}\right)$	-1.194E+05	(K <sup>2</sup> )		
Entalpía de adsorción, aparente, $(-\Delta H_{ads}^o)$	-237.33	(Kcal/mol)	-993.06	(kJ/mol)

**Ecuación de velocidad** (modelo de Langmuir para la extracción de aceite esencial, con flujo pulsado de vapor):

$$r_{AE} = \left( \frac{dC_{AE}}{dt} \right) = \frac{k_1 C_{AE}}{1 + k_2 C_{AE}} = \frac{1.4659 C_{AE}}{1 + 19.334 C_{AE}} \quad (3.17)$$

**Constante de velocidad** (ecuación de Arrhenius para la extracción de aceite esencial, con flujo pulsado):

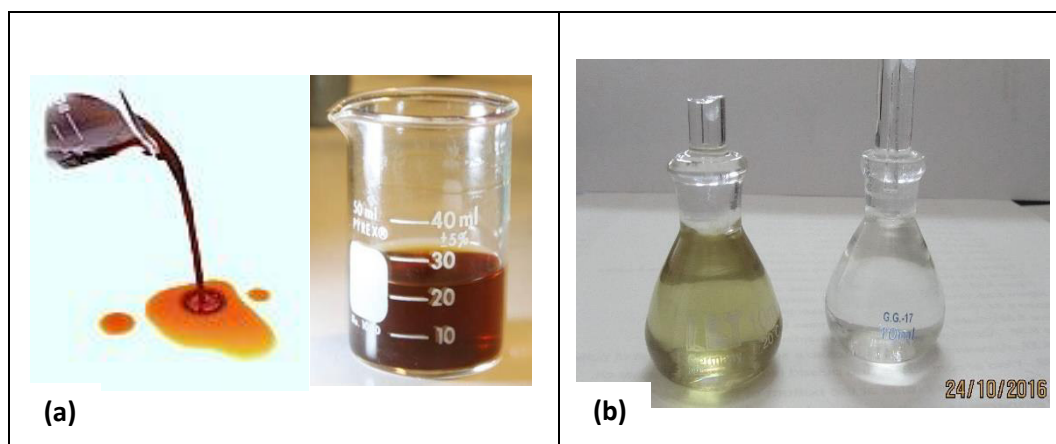
$$k_{AE}(T) = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{RT}\right) = 2.68 \exp\left(\frac{-1.195E+05}{T}\right) \quad (3.20)$$

**Ecuación de Vant'Hoff** (modelo para la extracción de aceite esencial, como adsorción física):

$$\left( \frac{\ln C_{AE}(T)}{\partial T} \right) = - \left( \frac{\partial \ln k_{AE}(T)}{\partial T} \right) = \left( \frac{-\Delta H_{ads}^o}{R T^2} \right) = \left( \frac{-1.194E+05}{T^2} \right) \quad (3.26)$$

#### 4.1.2.2 Caracterización organoléptica del aceite esencial de naranja

En la Fig. 4.3 puede visualizarse el aceite esencial obtenido, mediante extracción con Soxhlet y con flujo pulsante de vapor,



**Figura 4.3.** Aceite esencial obtenido: (a) con Soxhlet; (b) con flujo pulsante de vapor, AE (izquierda) y agua floral (derecha). Ref.: fotografías propiedad de autor (2016)

Asimismo; en la Tabla 4.2 están resumidas las características organolépticas del aceite esencial obtenido, comparando con las referencias de la literatura consultada y según los métodos de extracción utilizados.

**Tabla 4.2.** Caracterización organoléptica del aceite esencial de cáscara de naranja

Característica organoléptica	Reátegui (2005) Hidrodestilación continua	Juárez (2010)	Autor (Jimenez M., 2016-2017))		Norma ISO 3140:2011
			Extractor Soxhlet	Flujo pulsado	
<b>Aspecto</b>	Consistencia aceitosa	Líquido oleoso	Líquido viscoso	Ligeramente viscoso	Líquido claro y móvil
<b>Color</b>	Ligeramente amarillo	Ligeramente amarillo	Anaranjado muy intenso	Ligeramente amarillo	Amarillo a amarillo rojizo
<b>Olor</b>	Olor a naranjas, muy acentuado, ligeramente irritante	Aromático y agradable	Aroma intenso y ligeramente irritante	Aromático, agradable olor a naranja e intenso	característico a cáscara de naranja
<b>Sabor</b>	amargo	Ligeramente picante	fuerte y amargo	Ligeramente amargo	No indica
<b>Otros</b>	volátil	volátil	Volátil, turbidez al enfriarse.	Volátil, turbidez al enfriarse.	No indica

Ref.: Elaborado por autor (2016).

#### 4.1.2.3 Caracterización fisicoquímica del aceite esencial de naranja

El aceite esencial de cáscaras de naranja, obtenido mediante flujo pulsante de vapor, es analizado según los estándares de laboratorio, ver anexo A.5. Algunas propiedades fisicoquímicas habituales que caracterizan al *AE* fueron determinadas a 25 °C y en función a la disponibilidad instrumental. La Tabla 4.3 reporta un consolidado de las propiedades fisicoquímicas medidas, que son comparadas con datos de la literatura especializada.

**Tabla 4.3.** Caracterización fisicoquímica del aceite esencial de cáscaras de naranja

PROPIEDAD FÍSICOQUÍMICA	Unidades Físicas	Literatura (*) (1986-2016) @ (20 - 25 °C)	Reátegui L. (2005) (@ 20 °C)	Autor (Jimenez, 2017) (@ 25 °C)	Norma ISO 3140:2011 (@ 20 °C)
Densidad, $\rho$	gr/mL	0.8373 - 0.8790	0.8460	0.8459	0.842 – 0.850
Índice de Refracción, $\eta_D$	-	1.4712 - 1.4770	1.4730	1.4739	1.470 – 1.476
Viscosidad	mPas.	0.90	-	-	No indica
pH	n.a.	4.3	-	5.1 - 5.8	No indica
Rotación óptica	°	+38° a +105°	96°	-	+94° - +99°
Tensión superficial	(mN/m)	24.8	-	-	No indica
Conductividad	(mS)	-	-	2.220 - 3.687	No indica
Temperatura de ebullición	°C	172.5	172.0	172.2	No indica
Densidad del agua floral	g/mL	-	-	0.998	No indica
Miscibilidad	-	Inmiscible en H <sub>2</sub> O Miscible en etanol, hexano, cloroformo.	-	Inmiscible en H <sub>2</sub> O Miscible en IPA, etanol, hexano.	No indica

Ref.: Elaborado por autor (2017). (\*) Fuente (recopilación para *Citrus Sinensis Osbeck*): Ridick, 1986; Ferhat, 2006, Juárez, 2010; Cerón, 2011; GlobaLab, 2013; Goncalves, 2015; Wikipedia, 2016; NIST, 2016; PubChem, 2016.

#### 4.1.2.4 Caracterización química del aceite esencial de naranja

En la Tabla 4.4 están reportados los resultados de caracterización química, para dos muestras de aceite esencial de cáscaras de naranja (*Citrus sinensis* O.), utilizando cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, GC-MS. Este análisis fue realizado, a solicitud del autor, en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de la Unidad de Investigación en Productos Naturales de la Universidad Peruana Cayetano Heredia.



**Tabla 4.4** Análisis GC-MS para el aceite esencial de cáscaras de naranja

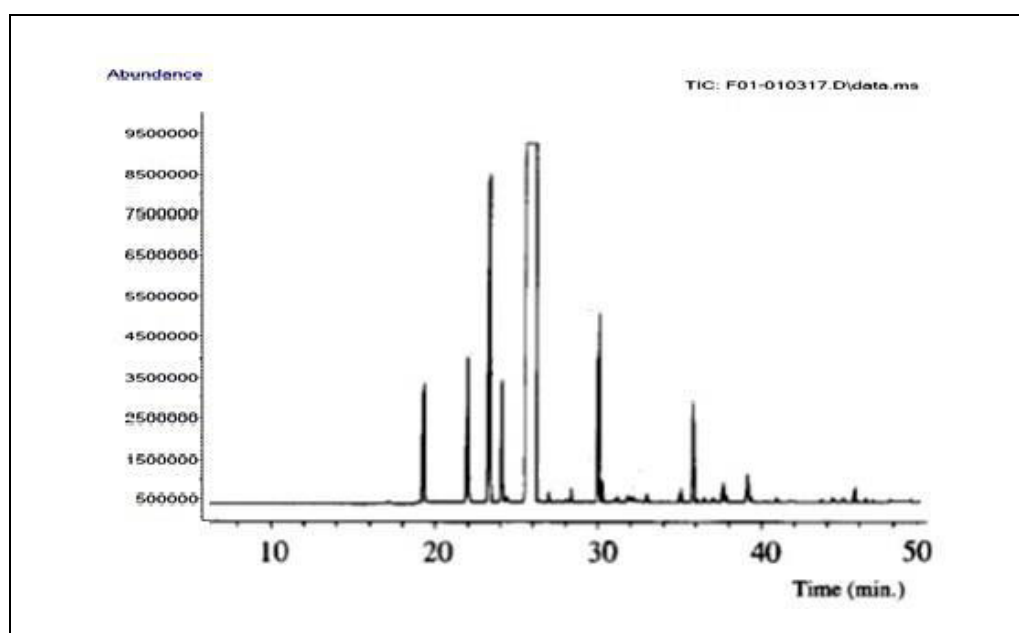
Nº	Componente (Librería NIST08.L)	t <sub>R</sub> (min)	muestra F0117 (%, áreas relativas)	t <sub>R</sub> (min)	muestra F0716 (%, áreas relativas)
1	α-Pineno	15.7	0.95	15.7	0.61
2	Sabineno	17.79	0.36	17.8	0.25
3	β-Mirceno	18.56	3.33	18.55	2.73
4	Octanal	19.35	0.17	19.35	0.31
5	α-Felandreno	19.68	0.07	19.68	0.07
6	δ-3-Careno	19.81	0.14	19.81	0.18
7	D-Limoneno	21.23	92.64	21.22	90.16
8	β-Felandreno	21.28	0.46	21.27	0.45
9	β-cis-Ocimeno	21.82	0.05	-	-
10	1-Octanol	23.16	0.06	23.16	0.13
11	β-Linalol	24.94	0.74	24.95	1.95
12	Nonanal	25.24	0.06	25.24	0.14
13	β-Citronelal	28.01	0.07	28.01	0.14
14	α-Terpineol	30.67	0.12	30.67	0.25
15	Decanal	31.13	0.46	31.13	1.02
16	Desconocido (C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> )	31.25	0.04	31.25	0.08
17	β-Citronelol	32.2	0.06	32.2	0.17
18	β-Citral	-	-	32.98	0.13
19	α-Citral	-	-	34.6	0.20
20	1-Decanol	-	-	34.77	0.05
21	Desconocido (C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O)	-	-	36.81	0.06
22	α-Cubebeno	-	-	40.74	0.11
23	Copaeno	40.74	0.04	41.34	0.10
24	Tridecanal	42.22	0.07	42.21	0.21
25	β-Cariofileno	-	-	43.12	0.06
26	β-Cubebeno	43.6	0.04	43.6	0.11
27	Valenceno	15.7	0.03	46.75	0.09
28	Desconocido (C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> )	-	-	46.95	0.09
29	δ-Cadineno	17.79	0.04	47.88	0.15
Nº de componentes identificados			22	-	28
Composición másica total, (%)			100.00	-	100.00
Método de extracción Flujo pulsante de vapor, PFS					

Ref.: datos proporcionados por Lab. Investigación y Desarrollo - UPCH, (marzo 2017), análisis a solicitud del autor. Siendo t<sub>R</sub>, el tiempo de retención, para cálculo de índice de Kovats e identificar componentes.

En los resultados GC-MS, ver Tabla 4.4, se observa que la muestra **F0117** (aceite esencial fresco) tiene 22 componentes y la muestra **F0716** (aceite esencial refrigerado 170 días) contiene 28 componentes; esta diferencia en la identificación del número de componentes es debido por la auto-polimerización y alta reactividad del aceite esencial, particularmente del componente limoneno, generando la aparición de seis nuevas especies ( $\alpha$ -citral 0.20%,  $\beta$ -citral 0.13%,  $\alpha$ -cubebeno 0.11%,  $\beta$ -cariofileno 0.06%, 1-Decanol 0.05 % y el 0.15% de especies no identificadas). En caso de que el aceite esencial no hubiese sido almacenado en envases adecuados y bien refrigerados, probablemente hubieran aparecido más componentes.

En la muestra **F0117**, se aprecia que el *D-limoneno* es el componente principal y representa el 92.64 % de la cantidad total del AE, seguido por  $\beta$ -mirceno con 3.3 %, el  $\alpha$ -pineno con 0.95%,  $\beta$ -linalol con 0.74%,  $\beta$ -felandreno con 0.46%, decanal 0.46%, sabineno con 0.36%. Los componentes restantes representan el 1.05 % de las especies identificadas y el 0.04% de las especies no identificadas.

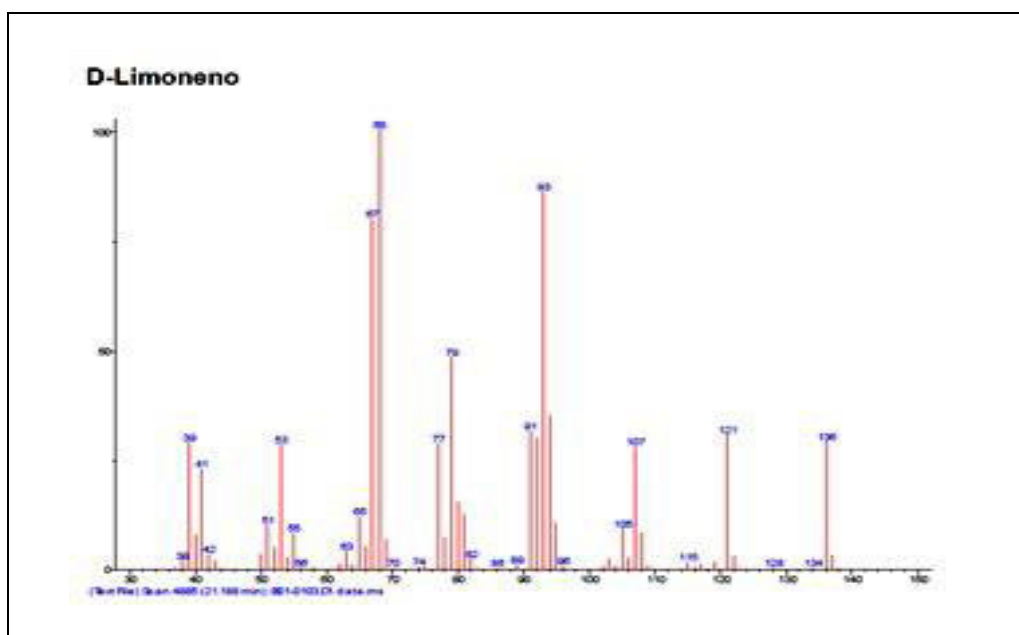
El cromatograma GC-MS del aceite esencial de cáscara de naranja (*Citrus sinensis* O.) es mostrado en la Fig. 4.4.



**Figura 4.4.** Cromatograma del aceite esencial de cáscara de naranja.

Ref.: proporcionado por Laboratorio de Investigación y Desarrollo de la UPCH, marzo 2017, a solicitud de autor.

El espectro de masa del limoneno, componente principal y mayoritario, es mostrado en la Fig. 4.5.



**Figura 4.5.** Espectro de masa del componente D-Limoneno. Ref.: proporcionado por Laboratorio de Investigación y Desarrollo UPCH, marzo 2017, a solicitud de autor.

De acuerdo a la literatura (Guenther, 1949; Look, 1994; Stashenko, 2009; Chemat, 2015), la composición estructural de un aceite esencial está constituido por: monoterpenos (*limoneno*, *sabineno*, *mirceno*, *a-pineno*, etc.), seguido de los monoterpenos oxigenados como alcoholes (*linalol*, *a-terpineol*, etc.) y los aldehídos (*b-citronelal*), sesquiterpenos (*copaeno*, etc.) y otros compuestos oxigenados (*decanal*, *nonanal*, *octanal*, etc.). En consecuencia; la Tabla 4.5 reporta datos comparativos, composicionalmente estructurados, de diversos métodos de extracción publicadas en la literatura. A partir de los resultados observados, entre las ventajas más notables a favor del proceso de extracción de AE con flujo pulsante de vapor, utilizado como trabajo previo, podemos afirmar:

- ✓ El proceso de extracción tiene una duración de 16 minutos aprox., el rendimiento (% w / w) del aislamiento de AE es alrededor del 6.0 %, superando ampliamente a los otros métodos. Ahorrando tiempo, y por consiguiente también energía.
- ✓ Se puede utilizar mayor volumen de materia prima, logrando aislar casi el triple de especies volátiles que el método convencional de hidroextracción.

**Tabla 4.5.** Resultados comparativos para el proceso de extracción del aceite esencial de cáscara de naranja

<b>INDICADORES / Fuentes</b>	<b>Aissou (2016)</b>	<b>Allaf T. (2015)</b>	<b>Ferhat (2006)</b>	<b>Allaf T. (2015)</b>	<b>Cerón I. (2011)</b>	<b>Ferhat (2006)</b>	<b>Reátegui (2005)</b>	<b>Yañez (2007)</b>	<b>Juárez (2010)</b>	<b>Stashenko (2016)</b>	<b>Jimenez (2017)</b>
<b>Monoterpernos (%)</b>	98.23	95.64	85.80	95.49	95.39	89.80	96.34	93.00	88.52	96.46	<b>98.00</b>
<b>Monoterpernos oxigenados, (%)</b>	0.43	3.51	7.00	3.33	1.27	4.80	0.00	1.78	1.82	1.25	<b>0.99</b>
<b>Sesquiterpernos, (%)</b>	0.16	0.71	1.00	0.98	0.00	1.40	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.15</b>
<b>Sesquiterpernos oxigenados, (%)</b>	0.04	0.08	0.90	0.10	0.00	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>
<b>Otros compuestos oxigenados, (%)</b>	0.41	0.05	4.10	0.03	0.96	2.70	0.67	0.00	0.99	0.00	<b>0.86</b>
<b>Nº Componentes identificados</b>	<b>31</b>	<b>19</b>	<b>39</b>	<b>20</b>	<b>9</b>	<b>36</b>	<b>7</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>9</b>	<b>28</b>
<b>Total compuestos oxigenados, (%)</b>	0.88	3.64	12.00	3.46	2.23	7.80	0.67	1.78	2.81	1.25	<b>1.85</b>
<b>Total compuestos no-oxigenados, (%)</b>	98.39	96.35	86.80	96.47	95.39	91.20	97.34	93.00	88.52	96.46	<b>98.15</b>
<b>No identificados, (%)</b>	0.73	0.01	1.20	0.07	2.38	1.00	1.99	5.22	8.67	2.29	<b>0.04</b>
<b>Composición total, (%)</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>
<b>Método de extracción utilizado (*)</b>	<b>SFME</b>	<b>DIC</b>	<b>MAD</b>	<b>HD</b>	<b>HD</b>	<b>HD</b>	<b>HD</b>	<b>HD</b>	<b>HD</b>	<b>CP</b>	<b>PSF</b>
<b>Tiempo de extracción, (min)</b>	12	210	30	240	270	180	120	120	120	60	<b>18</b>
<b>Tamaño de muestra, (g)</b>	250	200	200	200	1000	200	1150	1000	200	5500	<b>3900</b>
<b>Estado de la muestra, (cáscaras)</b>	frescas	seca	frescas	seca	frescas	frescas	seca-molida	frescas	frescas	frescas	<b>seca-molida</b>
<b>Rendimiento, (% g<sub>AE</sub> / g<sub>mv</sub>)</b>	1.54	1.66	0.42	1.63	0.85	0.39	3.76	3.76	0.34	0.20	<b>6.96</b>

**Ref.:** Información recopilada y adaptada por el autor (Jimenez M., 2016-2017), de las fuentes citadas. **(\*) SFME:** Solvent-Free Microwave Extraction; **DIC:** Drop pressure Instant Controlled; **MAD:** Microwave Accelerated Distillation; **HD:** HydroDistillation; **CP:** Cold Press; **FPS:** Flow Pulsating Stream.

### 4.1.3 Resultados del fraccionamiento del aceite esencial

El fraccionamiento del aceite esencial de cáscaras de naranja (*Citrus sinensis* O.) fue realizado en la unidad experimental implementada por el autor de la tesis, ver Fig. 3.2, en el Laboratorio de Investigación de la planta piloto FQIQ-UNMSM. Los resultados, presentados a continuación, fueron obtenidos de acuerdo al diseño y procedimiento experimental especificado en el capítulo 3.

#### 4.1.3.1 Parámetros operacionales de la destilación fraccionada

Las Tablas 4.6 al 4.9 reportan las características operacionales de la alimentación (emulsión de aceite esencial de naranja y agua) al rehervidor, los balances de materia por etapas de corte y global, y las condiciones de temperatura promedio, correspondientes.

**Tabla 4.6.** Características operacionales de la carga alimentada al rehervidor

COMPONENTE	volumen (mL)	masa molecular	densidad (g/mL)	masa (g)	moles (n)	fracciones de material		
						volumétrica	másica	molar
aceite esencial	200.00	136.237	0.8459	169.18	1.24	0.50	0.4590	0.1008
agua	200.00	18.000	0.9970	199.40	11.08	0.50	0.5410	0.8992
emulsión (AE + H <sub>2</sub> O) *	400.00	29.9182	0.9215	368.58	12.32	1.00	1.00	1.00

Ref.: elaborado por autor (2018), con datos registrados y valores calculados (\*), ver Tabla A.2. Para todas las corridas experimentales diseñadas, se utilizó la misma cantidad de materia prima.

**Tabla 4.7.** Balance de materia en la etapa de cortes de la destilación fraccionada

Exp.	Presión del sistema		Volumen inicial (mL)			Destilado recolectado		Fondo recolectado	
	(pulg Hg)	(mm Hg)*	AE	H <sub>2</sub> O	cortes	AE (mL)	H <sub>2</sub> O (mL)	AE (mL)	H <sub>2</sub> O (mL)
1	0.0	760.0	200.0	200.0	5	39.0	11.0	44.0	6.0
2	-10.0	506.0	200.0	200.0	5	41.0	9.0	44.0	6.0
3	-20.0	252.0	200.0	200.0	5	46.0	4.0	45.0	5.0
4	-22.5	188.5	200.0	200.0	5	48.0	2.0	46.0	4.0
5	-25.1	122.4	200.0	200.0	5	46.0	4.0	45.0	5.0

Ref.: elaborado por autor (2017). (\*) corresponde a la presión absoluta del sistema. En cada corte se recolectó 10 mL de destilado y 10 mL de fondos. Tiempo de relax, entre cada corte, 10 minutos. Relación de reflujo 5:1.

Las pérdidas de material reportados en la Tabla 4.8 ocurre generalmente por la volatilidad en la recolección de los cortes y los volúmenes remanentes mínimos que quedan en los recipientes utilizados durante el trasvase.

**Tabla 4.8.** Balance de materia global del sistema, en la operación de destilación fraccionada

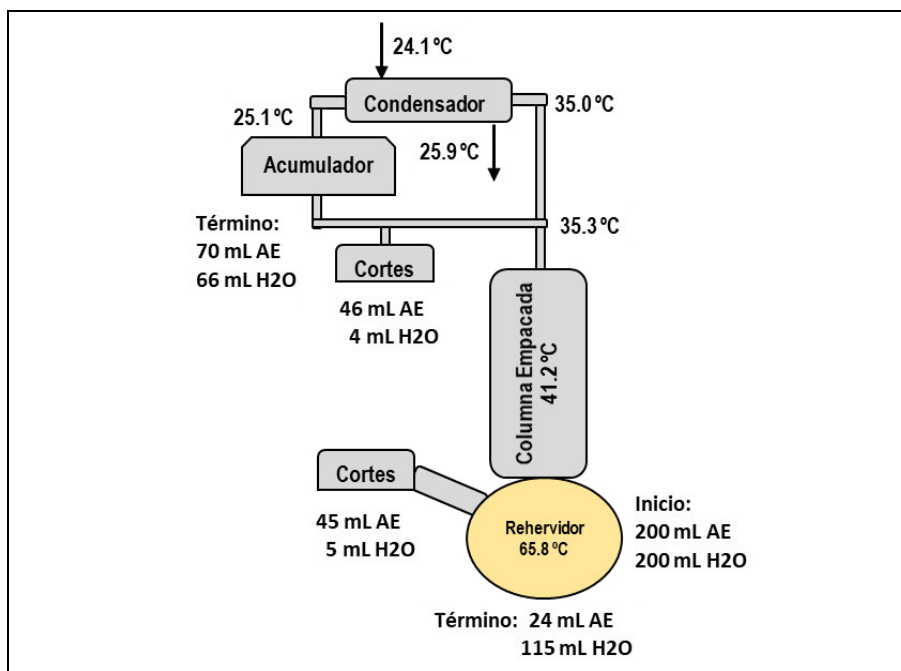
exp	Material recolectado en descarga final (mL)				Total recuperado *		Pérdida total de material utilizado			
	AE-distil.	AE-fondo	H <sub>2</sub> O-distil.	H <sub>2</sub> O-fondo	AE (mL)	H <sub>2</sub> O (mL)	AE (mL)	H <sub>2</sub> O (mL)	AE (%)	H <sub>2</sub> O (%)
1	45.0	34.0	35.0	108.0	162.0	160.0	38.0	40.0	19.0	20.0
2	49.0	52.0	70.0	106.0	186.0	191.0	14.0	9.0	7.0	4.5
3	39.0	65.0	48.0	139.0	195.0	196.0	5.0	4.0	2.5	2.0
4	71.0	16.0	53.0	130.0	181.0	189.0	19.0	11.0	9.5	5.5
5	70.0	24.0	66.0	115.0	185.0	190.00	15.0	10.0	7.5	5.0

Ref.: elaborado por autor (2017). (\*) considera la descarga final y el volumen de cortes recolectado (indicado en Tabla 4.16).

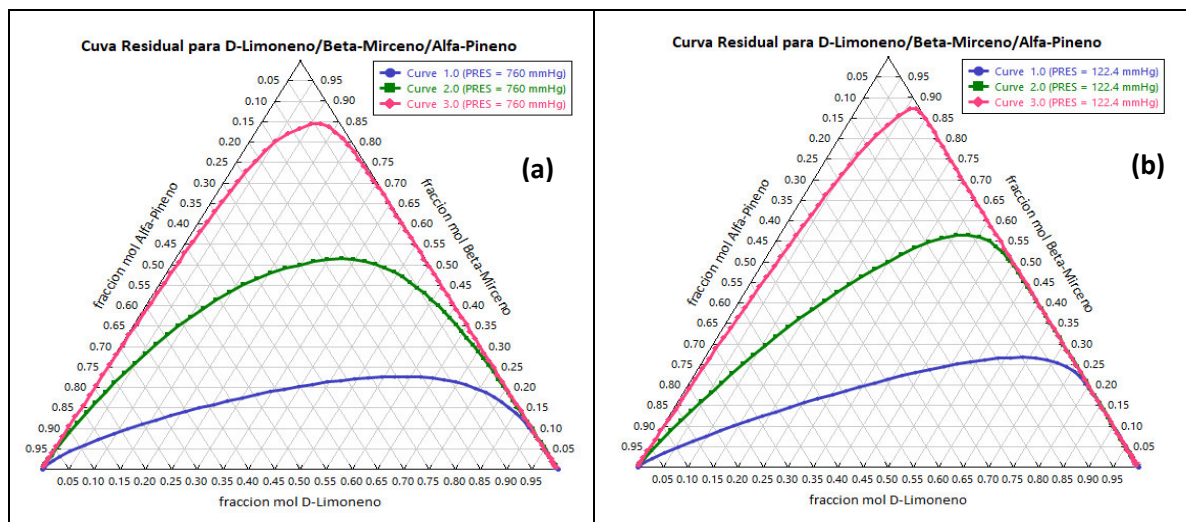
**Tabla 4.9.** Temperaturas operacionales promedio en la destilación fraccionada

Presión (mm Hg)	ambiente	ebullición	columna	recirc.	Condens.	parámetros en condensador		
	Tamb. (°C)	T.eb (°C)	(°C)	(°C)	Tcond. (°C)	F (L/s)	T <sub>in</sub> (°C)	T <sub>out</sub> (°C)
760.0	19.8	116.0	60.5	48.8	21.1	0.0712	19.5	21.1
506.0	21.1	103.5	52.6	42.5	20.8	0.0671	19.2	20.2
252.0	21.0	85.2	44.1	35.6	20.6	0.0976	20.1	20.9
188.5	20.9	77.5	43.9	32.8	20.3	0.0909	20.2	21.1
122.4	26.8	65.8	41.2	35.3	25.1	0.0466	24.1	25.9

Ref.: elaborado por autor (2017). Se utilizó agua como fluido de enfriamiento en el condensador

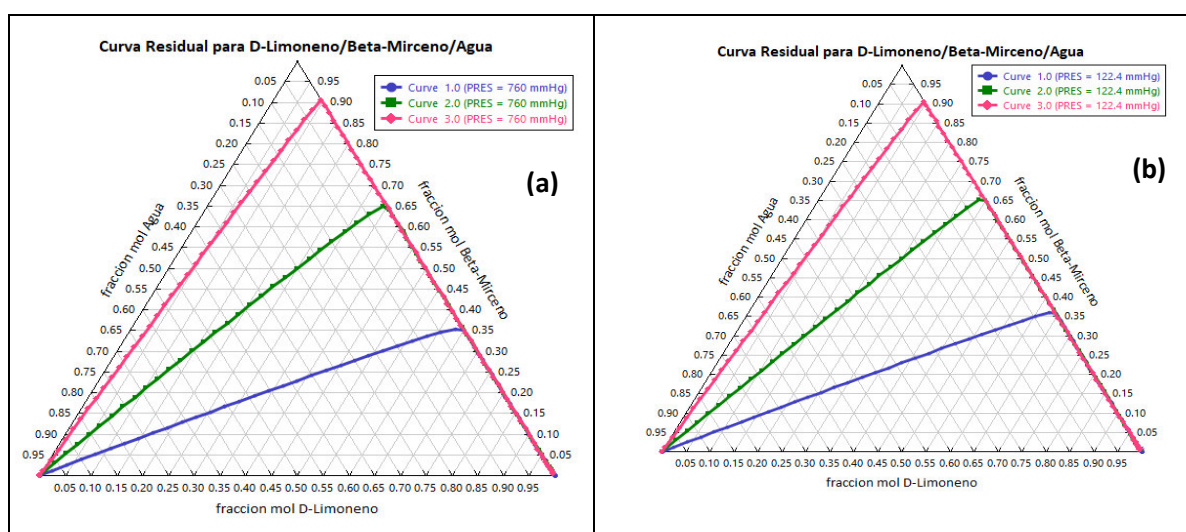
**Figura 4.6.** Balance de materia, y valores de temperatura, en la destilación fraccionada del aceite esencial. Ref.: elaborado por autor (2017), en base a las Tablas 4.7 a 4.9, para una presión de 122.4 mm Hg.

Considerando los datos de la Tabla 4.4, la Fig. 4.7 muestra el mapa de curvas residuales para los tres componentes más abundantes del aceite esencial de *Citrus sinensis* O., considerada como una fase homogénea.



**Figura 4.7.** Curvas residuales para tres componentes más abundantes del aceite esencial de cáscaras de naranja: (a) 760 mm Hg, y (b) 122.4 mm Hg. Ref.: adaptado por autor, a partir de datos de la literatura (Yaws, 1997 y 1999).

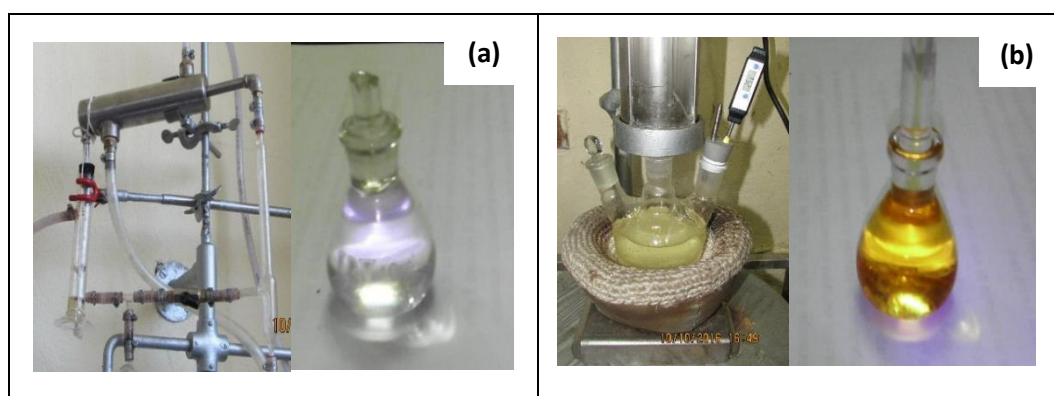
La Fig. 4.8 muestra las curvas residuales de equilibrio líquido-líquido para el aceite esencial (representado por sus dos componentes más abundantes) y el agua, que forman dos fases inmiscibles.



**Figura 4.8.** Diagramas de equilibrio líquido-líquido para sistema D-Limoneno/beta-mirceno/agua: (a) 760 mm Hg., y (b) 122.4 mm Hg. Ref.: adaptado por autor, a partir de datos de la literatura (Yaws, 1997 y 1999).

#### 4.1.3.2 Caracterización organoléptica del limoneno

En la Fig. 4.9 puede visualizarse el producto de tope (aceite destilado, mayormente limoneno) y el de fondos (aceite esencial pesado), obtenidos mediante fraccionamiento a vacío del aceite esencial de cáscaras de naranja, y la Tabla 4.10 resume sus características organolépticas.



**Figura 4.9.** Productos del fraccionamiento a vacío del aceite esencial de naranja: (a) limoneno, en tope; (b) aceite pesado, en fondos.

Ref.: fotografías propiedad del autor (2017).

**Tabla 4.10.** Caracterización organoléptica del limoneno y aceite esencial desterpenado

Característica organoléptica	Limoneno (producto de cabeza)	Aceite desterpenado (producto de fondos)
<b>Aspecto</b>	Ligeramente viscoso	Líquido viscoso
<b>Color</b>	Ligeramente incoloro	Amarillo intenso
<b>Olor</b>	Característico de cítricos, específicamente a naranja. Tóxico e irritante, al inhalar.	Ligero olor a naranja
<b>Sabor</b>	Fuerte y amargo, astringente	Ligeramente amargo
<b>Otros</b>	Volátil, ligera turbidez al enfriarse.	Turbidez al enfriarse.

Ref.: Elaborado por autor (2017).

#### 4.1.3.3 Caracterización fisicoquímica del limoneno

El aceite destilado obtenido mediante fraccionamiento a vacío del aceite esencial de cáscara de naranja, constituido mayormente por limoneno, fue analizado según los estándares procedimentales de laboratorio descritos en el anexo A.5. Algunas propiedades fisicoquímicas habituales que lo



caracterizan fueron determinadas a 25°C, y en función a la disponibilidad de instrumentos. En la Tabla 4.11 se presenta un consolidado de las propiedades fisicoquímicas medidas, los cuales son comparadas con los resultados publicados en la literatura específica.

**Tabla 4.11.** Caracterización fisicoquímica del aceite destilado (limoneno)

PROPIEDAD FÍSICOQUÍMICA	Unidades Físicas	Literatura (*) (1986-2016) @ (20 - 25 °C)	Reátegui L. (2005) (@ 20 °C)	Autor (Jimenez, 2017) (@ 25 °C)
Densidad, $\rho$	gr/mL	0.8400 – 0.8414	0.8424	0.8432
Índice de Refracción, $n_D$	-	1.4680 – 1.4750	1.472	1.4743
Viscosidad	mPas.	0.92 – 0.93	-	-
Rotación óptica	°	+123.8°	+100°	-
Tensión superficial	(mN/m)	26.0 – 27.6	-	-
Miscibilidad	-	Ligeramente miscible en H <sub>2</sub> O Miscible en etanol, hexano, cloroformo.	-	Ligeramente miscible en H <sub>2</sub> O Miscible en IPA, etanol, hexano.
Temperatura de ebullición	°C	175.0 - 178.5	175.0	176.0
Temperatura inflamación	°C	48	-	-
Capacidad calorífica, Cp	kJ/mol-K	0.2490 – 0.2494	-	-
Calor latente vaporización	J/mol-K	39.50 – 44.36	-	-
Masa molecular	g/mol-g	136.230 – 136.238	-	-

Ref.: Elaborado por autor (2017). (\*) Fuente: GlobaLab, 2013; Goncalves, 2015; Wikipedia, 2016; NIST, 2016; PubChem, 2016; Aissou, 2016.

#### 4.1.3.4 Caracterización química del limoneno

Las muestras recolectadas como productos de corte, de tope y fondos, durante el fraccionamiento a vacío del aceite esencial de *Citrus sinensis* O., fueron caracterizados mediante análisis instrumental GC-MS, a solicitud del autor, en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de la Unidad de Investigación en Productos Naturales de la Universidad Peruana Cayetano Heredia, algunos resultados reportados son mostrados en la Tabla 4.12.

**Tabla 4.12.** Análisis GC-MS de las fracciones, del aceite esencial de cáscaras de naranja, obtenido a 122.4 mm Hg

Nº	Nombre del componente (Librería NIST08.L)	t <sub>R</sub> (min)	Corte de fondo (%, áreas relativas)	t <sub>R</sub> (min)	Corte de tope (%, áreas relativas)
1	α-Pineno	15.7	0.87	15.7	1.52
2	Sabineno	17.8	0.21	17.8	0.54
3	β-Pineno	-	-	18.15	0.04
4	β-Mirceno	18.55	3.63	18.56	3.85
5	Octanal	19.35	0.12	19.36	0.23
6	α-Felandreno	19.68	0.04	19.68	0.06
7	δ-3-Careno	19.81	0.12	19.81	0.18
8	D-Limoneno	21.22	92.4	21.23	91.90
9	β-Felandreno	21.28	0.46	21.28	0.48
10	β-cis-Ocimeno	21.82	0.05	21.82	0.04
11	1-Octanol	23.16	0.06	23.16	0.04
12	α-Terpinoleno	24.23	0.04	24.23	0.02
13	β-Linalol	24.94	1.09	24.94	0.41
14	Nonanal	25.24	0.08	25.24	0.04
15	β-Citronelal	28.01	0.12	28.01	0.02
16	α-Terpineol	30.67	0.21	30.68	0.02
17	Desconocido (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O)	31.97	0.08	-	-
18	Decanal	31.13	0.81	31.12	0.11
19	Desconocido (C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> )	31.25	0.07	-	-
20	β-Citronelol	32.2	0.11	-	-
21	D-Carvona	33.45	0.05	-	-
22	α-Citral	34.6	0.06	-	-
23	Desconocido (C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O)	34.77	0.05	-	-
24	Desconocido (C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O)	36.81	0.05	-	-
25	Copaeno	40.74	0.08	-	-
26	β-Gurjuneno	41.36	0.07	-	-
27	Dodecanal	42.21	0.15	-	-
28	β-Cariofileno	43.12	0.07	-	-
29	β-Cubebeno	43.6	0.09	-	-
30	Valenceno	46.75	0.08	-	-
31	Desconocido (C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> )	46.93	0.09	-	-
32	δ-Cadineno	47.88	0.09	-	-
<b>Nº Componentes</b>		<b>32</b>	<b>32</b>	<b>17</b>	<b>17</b>

Ref.: elaborado por autor, con información proporcionada por Laboratorio de Investigación y Desarrollo UPCH (2017), análisis a solicitud del autor. Datos corresponden a un corte de fraccionamiento del AE a 122.4 mm Hg. t<sub>R</sub>: tiempo de retención.

Del análisis de la Tabla 4.12, se observa que las fracciones ligera (tope) y pesada (fondo) contienen 17 y 32 especies, respectivamente. La fracción ligera es rica en monoterpenos, especialmente *limoneno* con 92.40%, seguido por *β-mirceno* con 3.85 %, el *α-pineno* con 1.52 %, *sabineno* con 0.54%, *β-felandreno* con 0.48%, *β-linalol* con 0.41%, los componentes restantes representan el 0.80 % de especies identificadas. La fracción de fondos también contiene monoterpenos, hay presencia de *limoneno* con 90.90%, seguido por *β-mirceno* con 3.63 %, *α-pineno* con 0.87 %, *sabineno* con 0.21%, *β-felandreno* con 0.46%, *β-linalol* con 1.09%, las especies restantes identificadas representan el 2.50 %, mientras que los componentes no identificados es el 0.34%.

**Tabla 4.13.** Contenido de Limoneno, y otros componentes del aceite esencial de cáscaras de naranja, en el producto final obtenido a diferentes valores de la presión de fraccionamiento.

Nº	COMPUESTOS	Destilado 760 mm Hg		Destilado 506 mm Hg	Destilado 122.4 mm Hg	Fondos 122.4 mm Hg
		(a)	(b)	(c)	(d)	(d)
Monoterpenos		94.45	98.00	97.73	99.66	96.32
1	α-Pineno	0.61	0.95	1.25	1.52	0.87
2	Sabineno	0.25	0.36	0.47	0.54	0.21
3	β-Pineno	-	-	0.03	0.04	-
4	β-Myrceno	2.73	3.33	3.71	3.85	3.63
5	β-cis-Ocimeno	-	0.05	0.03	0.04	0.05
6	α-Felandreno	0.07	0.07	0.06	0.06	0.04
7	β-Felandreno	0.45	0.46	0.42	0.48	0.46
8	δ-3-Careno	0.18	0.14	0.21	0.18	0.12
9	D-Limoneno	90.16	92.64	91.49	92.93	90.9
10	α-Terpinoleno	-	-	0.02	0.02	0.04
11	m-Cimeno	-	-	0.04	-	-
Monoterpenos oxigenados		2.84	0.99	1.34	0.18	1.64
12	β-Linalol	1.95	0.74	0.94	0.16	1.09
13	α-Terpineol	0.25	0.12	0.08	0.01	0.21
14	D-Carvona	-	-	-	-	0.05
15	Carvol	-	-	0.11	-	-
16	cis-Carveol	-	-	0.11	-	-
17	trans-Carveol (E-Carveol)	-	-	0.06	-	-
18	α-Citral (Geranial)	0.13	-	-	-	0.06

19	$\beta$ -Citral (Neral)	0.2	-	-	-	-
20	$\beta$ -Citronelal (rodinal)	0.14	0.07	0.04	0.01	0.12
21	$\beta$ -Citronelol (dihidrogeraniol)	0.17	0.06		-	0.11
<b>Sesquiterpenos</b>		<b>0.62</b>	<b>0.15</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.48</b>
22	$\alpha$ -Copaeno	0.1	0.04	-	-	0.08
23	$\alpha$ -Cubebeno	0.11	-	-	-	-
24	$\beta$ -Cubebeno	0.11	0.04	-	-	0.09
25	(E)-Cariofileno	0.06	-	-	-	0.07
26	$\beta$ -Gurjuneno	-	-	-	-	0.07
27	Valenceno	0.09	0.03	-	-	0.08
28	$\alpha$ -Muuroleno ( $\alpha$ -Cadinene)	-	-	-	-	-
29	$\delta$ -Cadineno	0.15	0.04	-	-	0.09
<b>Otros compuestos oxigenados</b>		<b>2.09</b>	<b>0.86</b>	<b>0.93</b>	<b>0.16</b>	<b>1.56</b>
30	1-Octanol	0.13	0.06	0.09	0.02	0.06
31	Octanal	0.31	0.17	0.28	0.09	0.12
32	n-Nonanal	0.14	0.06	0.06	0.02	0.08
33	Decanal	1.02	0.46	0.17	0.03	0.81
34	1-Decanol	0.05	-	-	-	-
35	Dodecanal	-	-	-	-	0.15
36	Tridecanal	0.21	0.07	-	-	-
37	trans-1-metil-4-(1-metiletenil)-2-Ciclohexen-1-ol	-	-	0.09	-	-
38	Diacetato de 1,1-Dodecanediol (Lauril glicol)	-	-	-	-	-
39	Desconocido (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O)	-	-	0.24	-	0.08
40	Desconocido (C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> )	0.08	0.04	-	-	0.07
41	Desconocido (C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O)	-	-	-	-	0.05
42	Desconocido (C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O)	0.06	-	-	-	0.05
43	Desconocido (C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> )	0.09	-	-	-	0.09
<b>Nº Compuestos</b>		<b>28</b>	<b>22</b>	<b>24</b>	<b>17</b>	<b>31</b>
<b>Total compuestos oxigenados (%)</b>		<b>4.93</b>	<b>1.85</b>	<b>2.27</b>	<b>0.34</b>	<b>3.20</b>
<b>Total compuestos no-oxigenados (%)</b>		<b>95.07</b>	<b>98.15</b>	<b>97.73</b>	<b>99.66</b>	<b>96.80</b>
<b>TOTAL (%)</b>		<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

Ref.: elaboración propia (2019), con información proporcionada en marzo 2017, a solicitud del autor, por Laboratorio de Investigación y Desarrollo LID-UPCH. Ensayos experimentales realizados, (a): agosto 2016, (b): febrero 2017, (c) setiembre 2016, (d) febrero 2017.

En la Tabla 4.13 se reporta la variación del contenido composicional de los componentes del aceite esencial crudo de cascara de naranja durante su fraccionamiento a diferentes valores de presión; observándose el incremento del componente principal conforme disminuye la presión del sistema, desde 90.4% de Limoneno (en un aceite ligero de 28 componentes, 94.45% de monoterpenos,

fraccionado a 760 mm Hg) hasta 92.93% de Limoneno (en un aceite ligero de 17 componentes, 99.66% de monoterpenos, fraccionado a 122.4 mm Hg). También es observable que a una presión de 506 mm Hg, existe 91.49% de Limoneno (en aceite ligero con 24 componentes y 97.73% de monoterpenos). Asimismo, se observa que el número de compuestos de la fracción pesada del AE se ha incrementado hasta 31 componentes para una presión de 122.4 mm Hg. Estos resultados obtenidos, que son halagadores, indican que puede lograrse una apreciable separación y purificación del D-Limoneno a partir del AE de cascaras de *Citrus sinensis* O. utilizando la unidad experimental implementada, Fig. 3.2, siguiendo el protocolo descrito en la sección 3.2.4.

#### 4.1.3.5 Parámetros cinéticos en la condensación del aceite fraccionado

Para una cantidad de volumen recolectado, de aceite condensado, la Tabla 4.14 reporta valores promedio del tiempo acumulativo, de temperatura de ebullición y condensación, obtenidos experimentalmente para diferentes valores de presión, en el fraccionamiento, descritos en las Tabla 4.7 y 4.9.

**Tabla 4.14.** Data del tiempo acumulativo de condensación del aceite destilado

Volumen (mL)	tiempo acumulativo de condensación (s) SIN REFLUJO					tiempo acumulativo de condensación (s) CON REFLUJO				
	t_0	t_10	t_20	t_225	t_251	t_0	t_10	t_20	t_225	t_251
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	52.0	60.0	68.0	58.0	47.2	46.1	72.4	67.0	65.0	52.0
10	90.0	112.0	118.0	110.0	90.1	111.2	116.1	84.8	83.0	112.0
15	136.0	170.0	159.0	171.0	145.2	153.0	133.9	123.0	151.0	162.0
20	187.0	222.0	225.0	210.0	193.0	199.0	245.0	238.3	253.0	265.7
25	226.0	282.0	280.0	283.0	233.1	232.0	287.4	309.7	303.0	303.8
30	275.0	325.0	361.0	331.0	289.0	277.0	374.3	426.3	347.7	341.7
35	325.0	395.0	398.0	392.0	339.0	315.5	409.0	449.3	404.7	382.7
40	372.0	447.0	452.0	446.0	389.0	364.0	493.1	510.7	453.7	408.0
T <sub>eb.</sub> (°C)	99.1	85.1	71.9	67.6	66.5	116.0	103.5	85.2	77.5	65.8
T <sub>cond.</sub> (°C)	20.5	21.0	20.4	20.3	24.9	21.1	20.8	20.6	20.3	25.1

Ref.: elaborado por autor (2017). Tiempos acumulativos para el volumen de condensado recolectado en acumulador (probeta graduada 50 mL), para los diversos valores de la presión manométrica de vacío.

Considerando los criterios expuestos en la sección 3.3.1.1, las Ecs. 3.1 y 3.2 son aplicadas a los datos de la Tabla 4.14 para evaluar la velocidad de condensación del aceite esencial destilado (alto contenido de D-Limoneno), los resultados obtenidos para los valores extremos de presión, sin reflujo y con reflujo, son mostrados en la Tablas 4.15 y Figura 4.10, respectivamente.

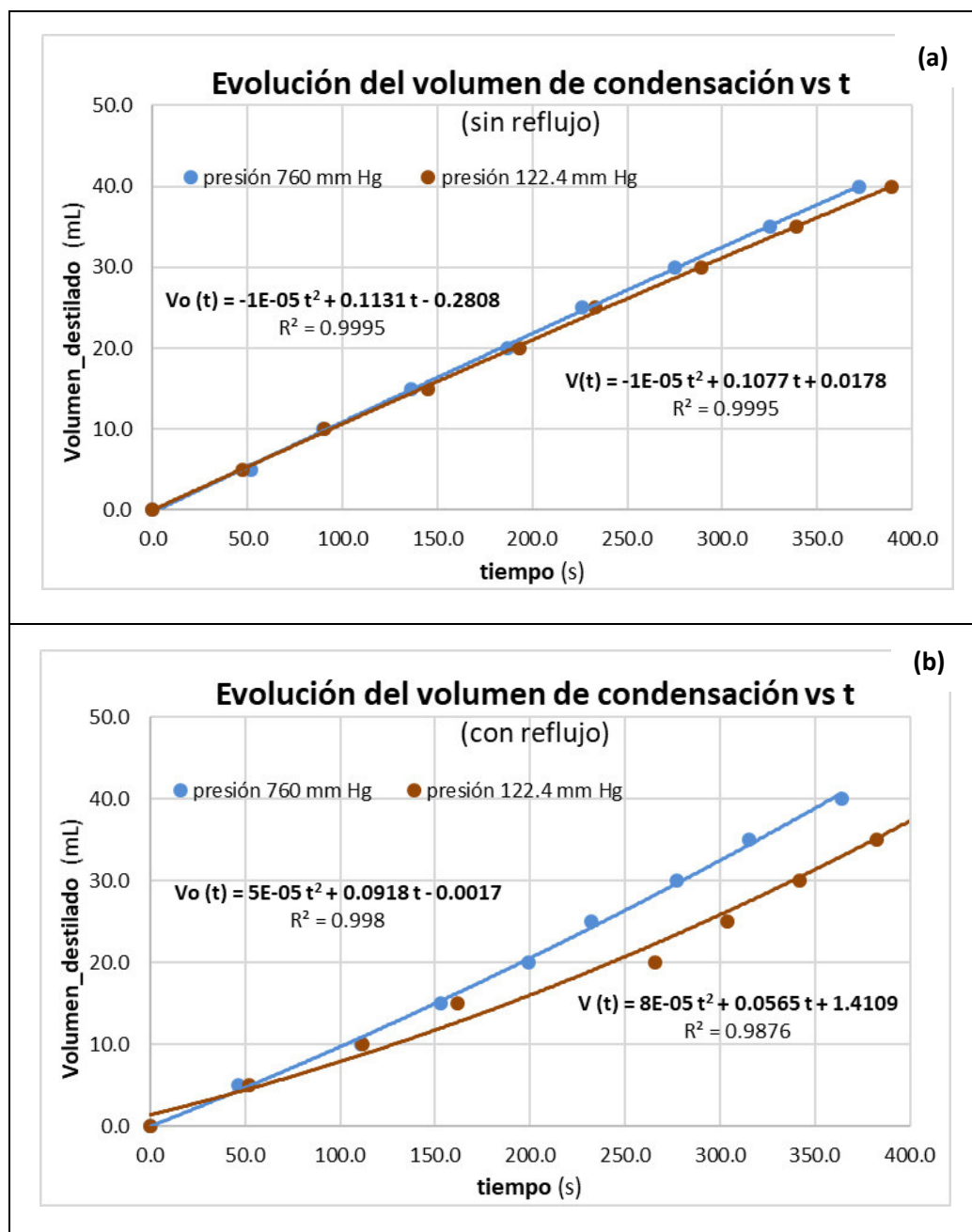
**Tabla 4.15.** Evolución de la velocidad de condensación, en fraccionamiento del AE

Vol. (mL)	a presión de 760 mm Hg - sin reflujo					a presión de 122.4 mm Hg – sin reflujo				
	$t_0$ (s)	V (t) (mL)	(1/V) (mL <sup>-1</sup> )	(dV/dt) (mL / s)	(dV/dt)* (mL / s)	$t_{251}$ (s)	V (t) (mL)	(1/V) (mL <sup>-1</sup> )	(dV/dt) (mL / s)	(dV/dt)* (mL / s)
0	0.0	0.28	3.5613	-0.1131	-0.0492	0.0	0.02	56.1798	-0.1077	-0.0066
5	52.0	5.57	0.1794	-0.1121	-0.1006	47.2	5.08	0.1969	-0.1068	-0.0989
10	90.0	9.82	0.1019	-0.1113	-0.1031	90.1	9.64	0.1037	-0.1059	-0.1013
15	136.0	14.92	0.0670	-0.1104	-0.1043	145.2	15.45	0.0647	-0.1048	-0.1023
20	187.0	20.52	0.0487	-0.1094	-0.1049	193.0	20.43	0.0489	-0.1038	-0.1027
25	226.0	24.77	0.0404	-0.1086	-0.1052	233.1	24.58	0.0407	-0.1030	-0.1029
30	275.0	30.07	0.0333	-0.1076	-0.1054	289.0	30.31	0.0330	-0.1019	-0.1031
35	325.0	35.42	0.0282	-0.1066	-0.1056	339.0	35.38	0.0283	-0.1009	-0.1033
40	372.0	40.41	0.0247	-0.1057	-0.1057	389.0	40.40	0.0248	-0.0999	-0.1034

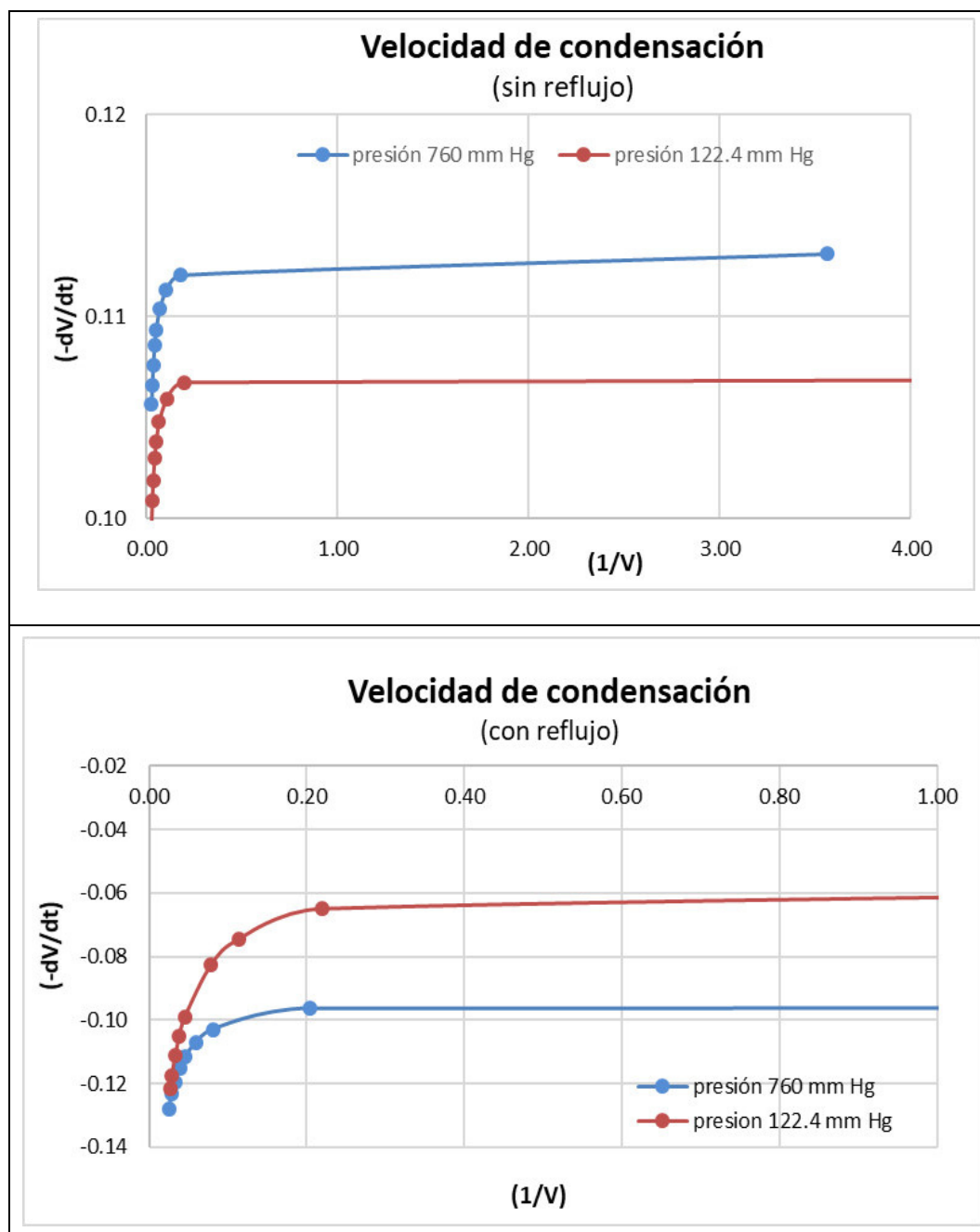
Vol. (mL)	a presión de 760 mm Hg - con reflujo					a presión de 122.4 mm Hg – con reflujo				
	$t_0$ (s)	V (t) (mL)	(1/V) (mL <sup>-1</sup> )	(-dV/dt) (mL / s)	(-dV/dt)* (mL / s)	$t_{251}$ (s)	V (t) (mL)	(1/V) (mL <sup>-1</sup> )	(-dV/dt) (mL / s)	(-dV/dt)* (mL / s)
0	0.0	0.00	588.23	-0.0918	-0.0012	0.0	0.41	2.4390	-0.0565	-0.04027
5	46.1	4.91	0.2036	-0.0964	-0.1210	52.0	4.57	0.2190	-0.0648	-0.09025
10	111.2	12.17	0.0822	-0.1029	-0.1236	112.0	8.74	0.1144	-0.0744	-0.09586
15	153.0	16.79	0.0596	-0.1071	-0.1241	162.0	12.66	0.0790	-0.0824	-0.09792
20	199.0	21.83	0.0458	-0.1117	-0.1244	265.7	22.07	0.0453	-0.0990	-0.09996
25	232.0	25.42	0.0393	-0.1150	-0.1246	303.8	25.96	0.0385	-0.1051	-0.10038
30	277.0	30.28	0.0330	-0.1195	-0.1247	341.7	30.06	0.0333	-0.1112	-0.10071
35	315.5	34.41	0.0291	-0.1234	-0.1248	382.7	34.75	0.0288	-0.1177	-0.10099
40	364.0	39.56	0.0253	-0.1282	-0.1249	408.0	37.78	0.0265	-0.1218	-0.10114

Ref.: elaborado por autor (2017), con datos de Tabla 4.14. Para calcular la velocidad de condensación (-dV/dt) se utiliza correlación obtenida en perfiles analíticos para V(t), ver Figs. 4.10. Asimismo, los valores de la ecuación de velocidad (-dV/dt)\*, ajustada al modelo de Langmuir (Ec. 3.1), es obtenida mediante optimización que incluye cálculo de  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ , ver Fig. 4.11 y Tabla 4.16. Relación de reflujo 5:1.



**Figura 4.10.** Perfil de la evolución del volumen de condensación del aceite esencial destilado, a valores de presión de 760 y 122.4 mm Hg, (a) sin reflujo; (b) con reflujo. Ref.: elaborado por autor (2017), con datos de las Tabla 4.14 y 4.15.

Analizando los resultados, de la Tabla 4.15 y Fig. 4.11, se observa que la velocidad de condensación del destilado es casi constante cuando ocurre sin reflujo, pero si presenta un cambio apreciable en condiciones de reflujo; a medida que disminuye la presión también disminuye la temperatura, y por ende la actividad molecular. Por consiguiente, en condiciones de reflujo demora un poco más de tiempo para alcanzar el mayor enriquecimiento de la fracción ligera (rico en D-Limoneno).



**Figura 4.11.** Perfiles de la velocidad de condensación del aceite esencial destilado, a 760 y 122.4 mm Hg, ajustados por optimización al modelo de Langmuir (Ec. 3.1). Ref.: elaborado por autor (2017), con datos de la Tabla 4.15.

La función objetivo  $\min Z = \sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{-dV}{dt} \right)_i^{\text{exp}} - \left( \frac{-dV}{dt} \right)_i^{\text{calc}} \right]^2$ , es utilizada para calcular los

valores óptimos de los parámetros  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ , del modelo de Langmuir (Ec. 3.1) en el rango de presión de trabajo, los resultados obtenidos permiten inferir que es útil para predecir con buena aproximación la velocidad de condensación del aceite esencial destilado. En las Tablas 4.16 y 4.17 se reportan los valores obtenidos.



**Tabla 4.16.** Parámetros cinéticos para la velocidad de condensación sin reflujo

Presión (mm Hg)	Z (F.O.)	$\alpha_1$ (seg <sup>-1</sup> )	$\alpha_2$ (mL <sup>-1</sup> )	T (°C)	T (K)	(1/T) (K <sup>-1</sup> )	$Ln(\alpha_1)$
760.0	0.00436	0.3252	3.0519	99.1	372.25	0.00269	-1.1233
506.0	0.01082	0.0308	0.29196	85.1	358.25	0.00279	-3.4793
252.0	0.03527	0.1722	2.0238	71.9	345.05	0.00290	-1.7591
188.5	0.0166	0.1588	1.8285	67.6	340.75	0.00293	-1.8401
122.4	0.01032	0.3978	3.82364	66.5	339.65	0.00294	-0.9219
<b>Promedio</b>	<b>0.01547</b>	<b>0.21696</b>	<b>2.20396</b>	<b>78.0400</b>	<b>351.1900</b>	<b>0.00285</b>	<b>-1.8247</b>

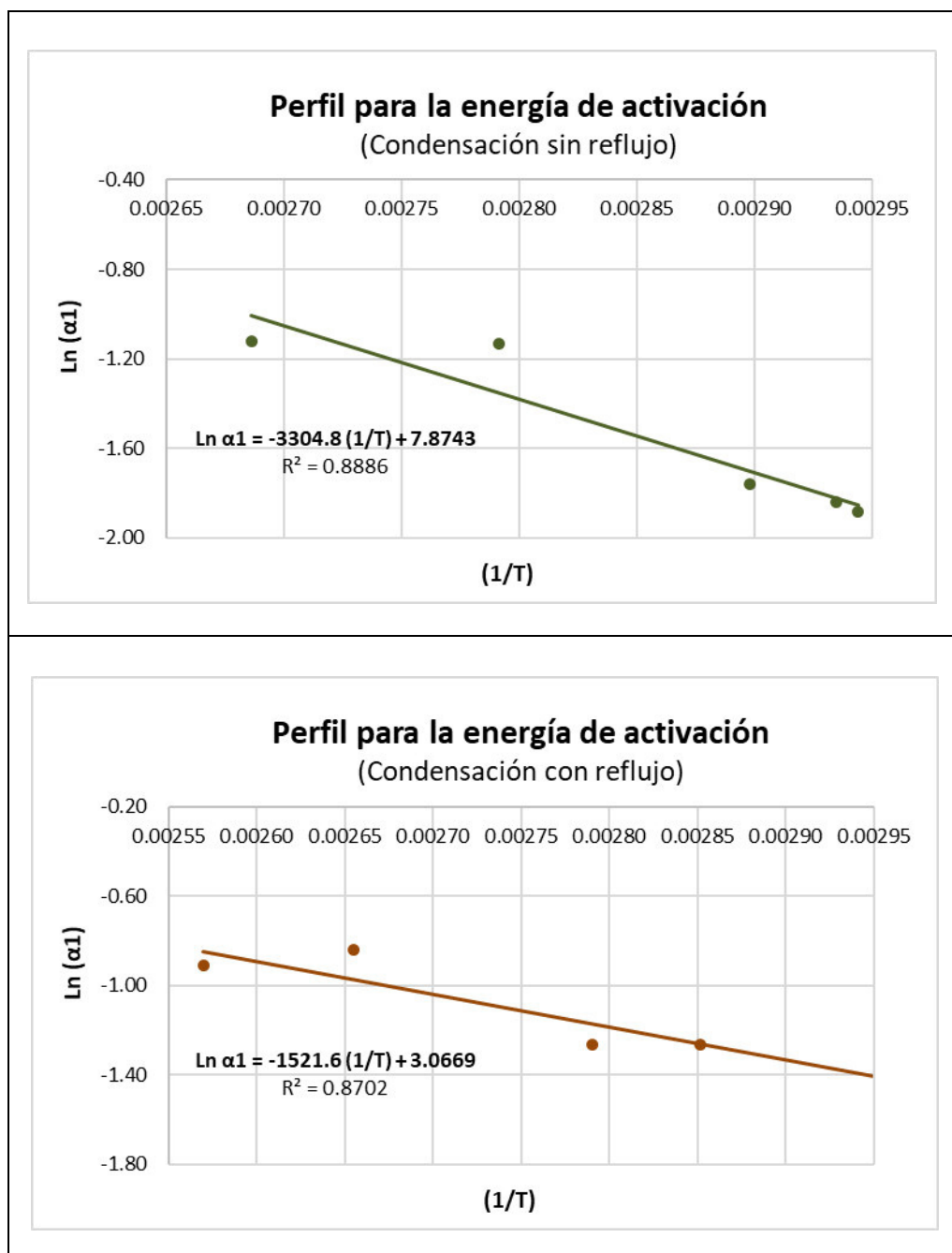
Ref.: elaboración propia (2017), con datos de las Tablas 4.14, consolida los cálculos para todas las condiciones operacionales de presión y temperatura. Z: valor de función objetivo, obtenido mediante optimización con aplicativo SOLVER.

**Tabla 4.17.** Parámetros cinéticos para la velocidad de condensación con reflujo

Presión (mm Hg)	Z (F.O.)	$\alpha_1$ (seg <sup>-1</sup> )	$\alpha_2$ (mL <sup>-1</sup> )	T (°C)	T (K)	(1/T) (K <sup>-1</sup> )	$Ln(\alpha_1)$
760.0	<b>0.00942</b>	0.40170	3.75650	<b>116.0</b>	389.15	0.00257	-0.9120
506.0	<b>0.00583</b>	0.43130	4.86070	<b>103.5</b>	376.65	0.00265	-0.8410
252.0	<b>0.00264</b>	0.28210	3.30100	<b>85.2</b>	358.35	0.00279	-1.2655
188.5	<b>0.00018</b>	0.28269	3.22723	<b>77.5</b>	350.65	0.00285	-1.2634
122.4	<b>0.00245</b>	0.16145	1.56988	<b>65.8</b>	338.95	0.00295	-1.8236
<b>Promedio</b>	<b>0.00411</b>	<b>0.31185</b>	<b>3.34306</b>	<b>89.6000</b>	<b>362.7500</b>	<b>0.00276</b>	<b>-1.2211</b>

Ref.: elaboración propia (2017), con datos de las Tablas 4.14, consolida los cálculos para todas las condiciones operacionales de presión y temperatura. Z: valor de función objetivo, obtenido mediante optimización con aplicativo SOLVER.

Asimismo, mediante la ecuación de Arrhenius (Ecs. 3.6 y 3.7), y, los valores reportados en las Tablas 4.16 y 4.17, se evalúa la interrelación de la energía de activación aparente con la temperatura experimental promedio de ebullición del aceite destilado, condensante, estos valores pueden apreciarse en la Fig. 4.12.



**Figura 4.12.** Perfil para determinar la energía de activación aparente  $E_a$ , en la condensación del aceite esencial de cáscaras de naranja destilado.

Ref.: elaborado por autor (2017), con datos de las Tablas 4.16 y 4.17.

Los valores calculados de coeficientes cinéticos  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  correspondientes a la Ec. de Langmuir (modelo predictivo de la velocidad de condensación), así como también los parámetros  $k_{\text{COND}}$ ,  $k_0$  y la energía de activación aparente  $E_a$ , de la Ec. de Arrhenius (modelo predictivo de la constante de velocidad de condensación), se reportan consolidados en la Tabla 4.18.

**Tabla 4.18.** Parámetros cinéticos calculados y correlaciones, en la velocidad de condensación del aceite esencial destilado.

PARÁMETROS Y CORRELACIONES	UNIDADES	SIN REFLUJO	CON REFLUJO
Coeficiente cinético, $\alpha_1$	(s <sup>-1</sup> )	0.2725	0.3118
Coeficiente cinético, $\alpha_2$	(mL <sup>-1</sup> )	2.2040	3.3431
Ln (ko)		7.8743	3.0669
Factor de frecuencia, ko	(s <sup>-1</sup> )	2.63E+03	2.15E+01
Constante de gases, R	J/(mol·K)	8.3143	8.3143
$\left(\frac{-E_a}{R}\right)$	(K)	-3.3048E+03	-1.5216E+03
Energía de activación aparente, $(-E_a)$	(kJ/mol)	27.48	12.65

**Ecuación de velocidad** (modelo de Langmuir, en la destilación fraccionada del AE):

✓ Condensación sin reflujo:

$$-r_{COND} = \left( \frac{-d V_{COND}}{dt} \right) = \frac{\alpha_1 V_{COND}}{1 + \alpha_2 V_{COND}} = \frac{0.2725 V_{COND}}{1 + 2.2040 V_{COND}} \quad (3.1)$$

✓ Condensación con reflujo:

$$-r_{COND} = \left( \frac{-d V_{COND}}{dt} \right) = \frac{\alpha_1 V_{COND}}{1 + \alpha_2 V_{COND}} = \frac{0.3118 V_{COND}}{1 + 3.3431 V_{COND}}$$

**Constante de velocidad** (Ecuación de Arrhenius, en la destilación fraccionada del AE):

✓ Condensación sin reflujo:

$$k_{COND}(T) = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_{COND}}{RT}\right) = 2630 \exp\left(\frac{-3304.8}{T}\right) \quad (3.5)$$

✓ Condensación con reflujo:

$$k_{COND}(T) = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_{COND}}{RT}\right) = 71.0 \exp\left(\frac{-1521.6}{T}\right)$$

Ref.: elaborado por autor (2017), consolida todos los cálculos cinéticos para la condensación del aceite esencial fraccionado, realizados en esta sección 4.1.3.5.

#### 4.1.3.6 Parámetros correlacionados para el índice de refracción

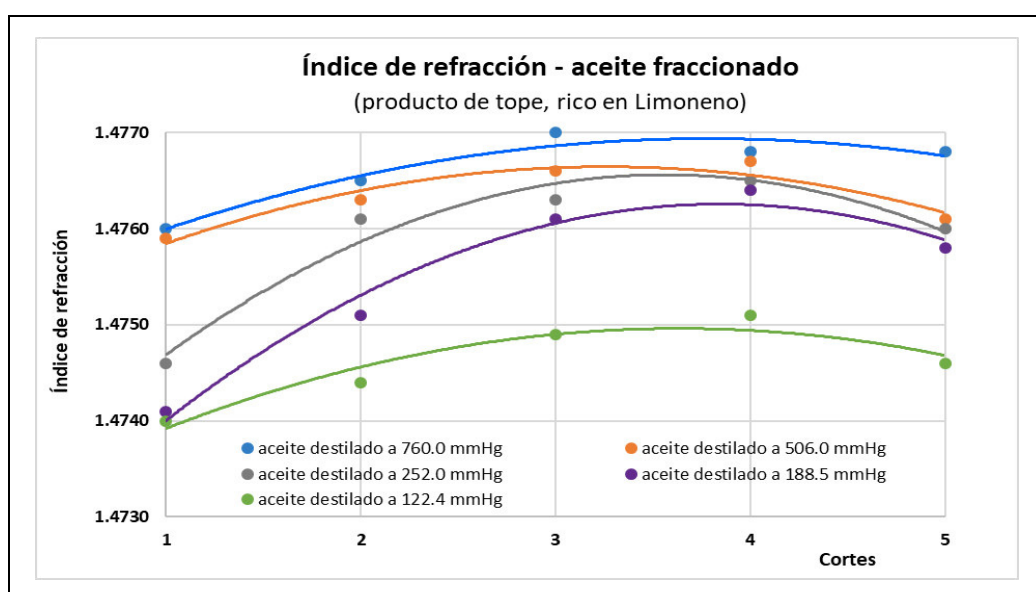
En la Tabla 4.19 están reportados valores medidos experimentalmente para los índices de refracción, y sus perfiles observables en las Figs. 4.13 y 4.14, según se detalla a continuación:

**Tabla 4.19.** Índices de refracción del aceite esencial de cáscara de naranja fraccionado

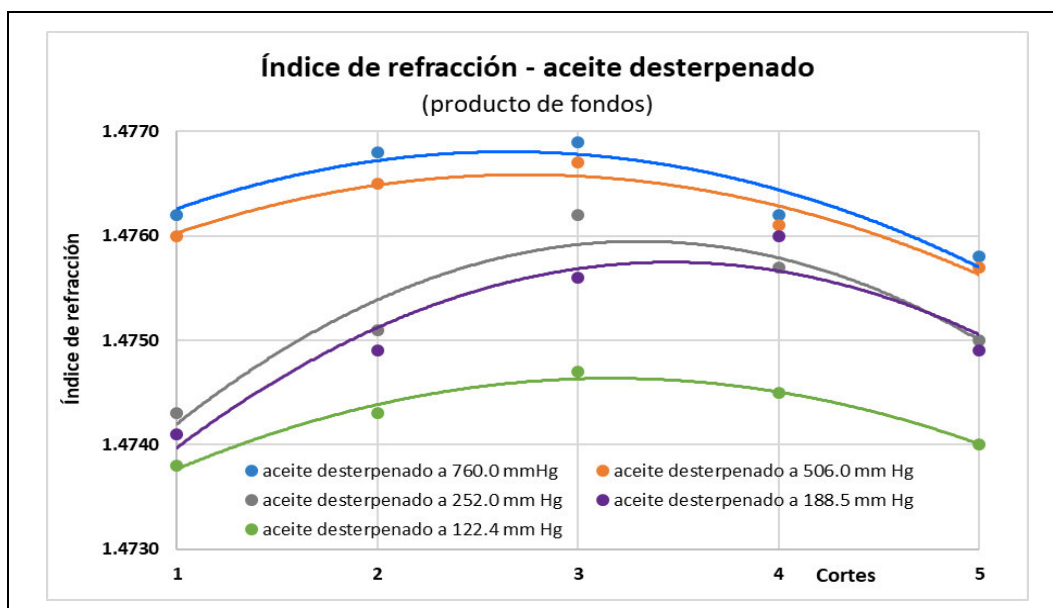
Corrida N°	Presión de sistema		ÍNDICES DE REFRACCIÓN POR CORTES (en tope)					Temperatura medición (°C)
	(man.) (pulg Hg)	(abs.) (mm Hg)	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	
1	0.0	760.0	1.4760	1.4765	1.4770	1.4768	1.4768	21.0
2	-10.0	506.0	1.4759	1.4763	1.4766	1.4767	1.4761	21.5
3	-20.0	252.0	1.4756	1.4761	1.4768	1.4775	1.4760	21.2
4	-22.5	188.5	1.4741	1.4751	1.4761	1.4764	1.4758	20.5
5	-25.1	122.4	1.4740	1.4744	1.4749	1.4751	1.4746	25.0

Corrida N°	Presión de sistema		ÍNDICES DE REFRACCIÓN POR CORTES (en fondos)					Temperatura medición (°C)
	(man.) (pulg Hg)	(abs.) (mm Hg)	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	
1	0.0	760.0	1.4762	1.4768	1.4769	1.4762	1.4758	21.1
2	-10.0	506.0	1.4760	1.4765	1.4767	1.4761	1.4757	21.1
3	-20.0	252.0	1.4743	1.4751	1.4762	1.4757	1.4750	20.8
4	-22.5	188.5	1.4741	1.4749	1.4756	1.4760	1.4749	20.5
5	-25.1	122.4	1.4738	1.4743	1.4747	1.4745	1.4740	24.5

Ref.: elaborado por autor (2017). Cada corte se realizó para un tiempo de relax de 10 minutos. Datos de medición experimental realizados en la UNJFSC.



**Figura 4.13.** Perfil de los índices de refracción del aceite destilado (producto de tope). Ref.: elaborado por autor (2017), con datos de la Tabla 4.19.



**Figura 4.14.** Perfil de los índices de refracción del aceite desterpenado (producto de fondos). Ref.: elaborado por autor (2017), con datos de la Tabla 4.19.

Aplicando el Método Superficie de Respuesta (RSM) para evaluar el efecto cuantitativo de las variables del proceso de fraccionamiento (presión y tiempo de corte) y sus interacciones sobre el índice de refracción (respuesta medida), ver Fig. 4.15, es posible validar el modelo predictivo propuesto en la sección 3.3.2, expresado como sigue:

$$\eta(P, t) = a_0 + a_1 P + a_2 t + a_3 P^2 + a_4 t^2 + a_5 P t; \quad (P/\text{mm Hg}, t/\text{min}) \quad (3.9)$$

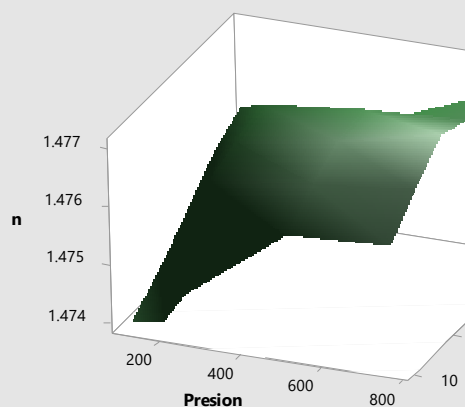
La Tabla 4.20 muestra los valores de los coeficientes de la Ec. 3.9 y su factor estadístico  $R^2$ , para el aceite destilado y el aceite pesado, obtenidos al procesar los datos experimentales de la Tabla 4.18. En anexo A.3.2 se reporta la información estadística complementaria, respectiva.

**Tabla 4.20.** Coeficientes, de la Ec. 3.9, para calcular Índices de refracción del aceite fraccionado

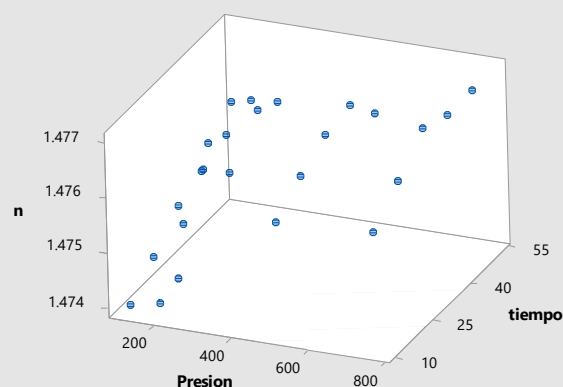
ACEITE	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$R^2$
destilado	1.47681	0.000857	0.000459	-0.000720	-0.000794	-0.000179	0.8826
pesado	1.47658	0.000971	0.000032	-0.000954	-0.000353	-0.000722	0.9234

Ref.: elaborado por autor (2017), con datos reportados por software Minitab.

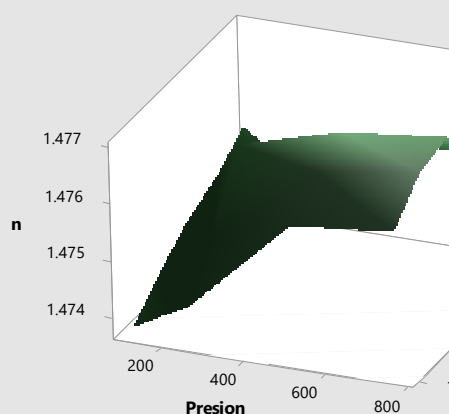
Gráfica de superficie de n vs. tiempo



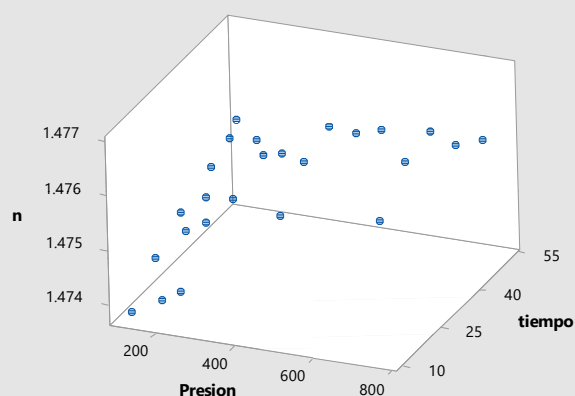
Gráfica de dispersión de 3D de n vs. tiempo vs. Presion



Gráfica de superficie de n vs. tiempo



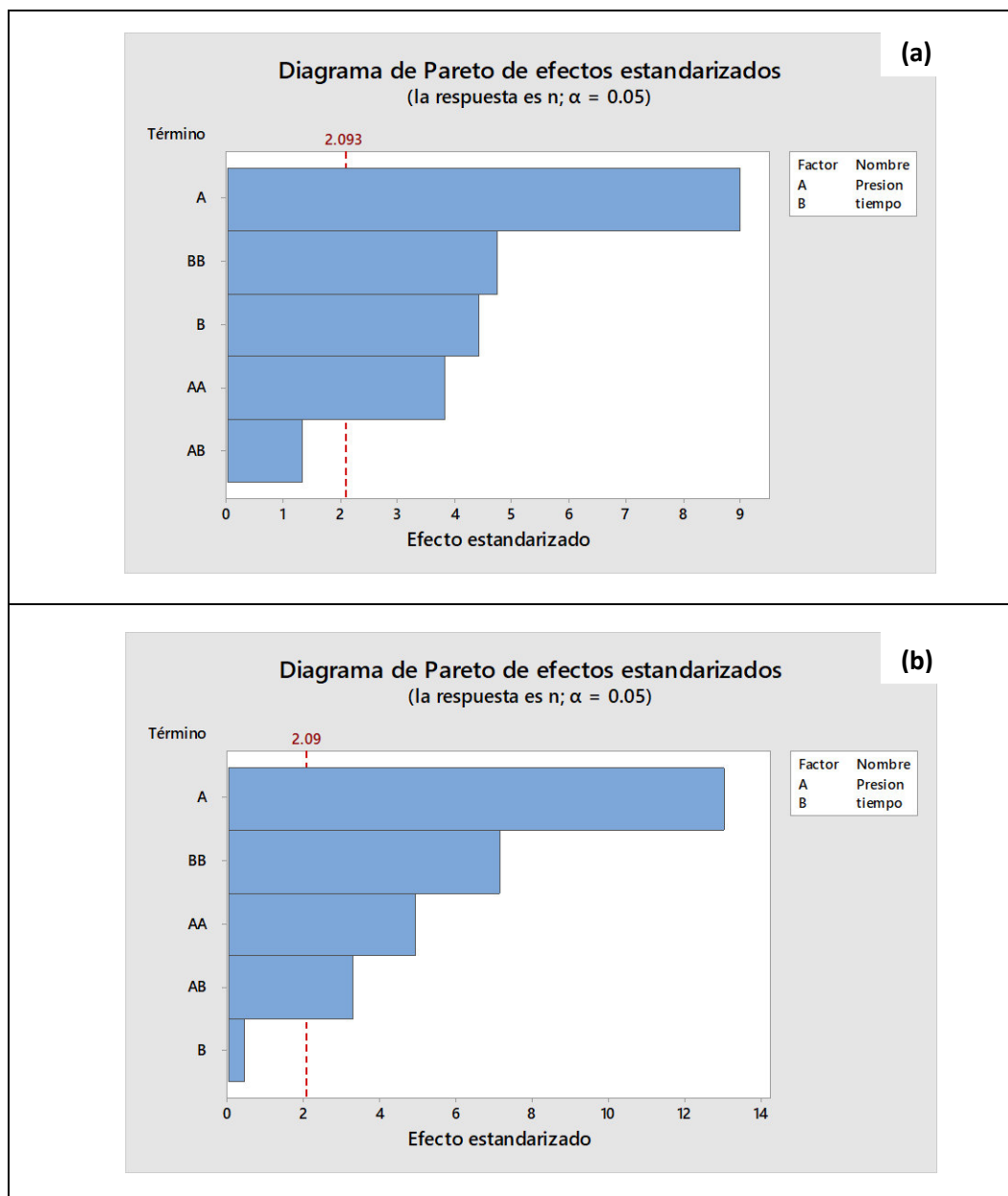
Gráfica de dispersión de 3D de n vs. tiempo vs. Presion



esencial de naranja fraccionado. Ref.: reporte del software Minitab.

Además; el software Minitab proporciona el diagrama de Pareto, Fig. 4.16, que evalúa los efectos de las variables y sus interacciones. La línea vertical representa el límite entre los efectos significativos con respecto al índice de refracción. La longitud de las barras del gráfico de Pareto de cada parámetro (A: presión; B: tiempo operacional) revela la magnitud del efecto estimado. Los efectos térmicos están representados por el tiempo (período total de fraccionamiento del aceite esencial), y el aspecto mecánico por la presión absoluta del sistema. Los gráficos de Pareto revelan que el efecto mecánico (presión del sistema) tuvo una influencia significativa con respecto al fraccionamiento del aceite esencial. El tiempo total de

calentamiento está a la derecha (en aceite destilado) y a la izquierda (en aceite pesado) respecto a la línea vertical, lo que indica que el efecto térmico es menos significativo que la presión, pero cumple una tarea determinada ya que se involucra para difundir los vapores del aceite esencial a través de la columna.



**Figura 4.16.** Gráfica de Pareto para el Índice de refracción: (a) aceite destilado, tope; (b) aceite pesado, fondos. Ref.: reporte del software Minitab

Por lo tanto; el método de optimización RSM es útil para identificar y mostrar el impacto de los factores operacionales en términos del índice de refracción. También, analizando los resultados, el modelo polinómico propuesto es aceptable.

#### 4.1.3.7 Parámetros termodinámicos de saturación

La Tabla 4.21 reporta los resultados del análisis GC-MS, composición másica del aceite esencial (AE) de cáscara de naranja, de los productos de corte de su fraccionamiento en aceite ligero (CDn) en el tope y aceite pesado (CFn) en los fondos, recolectados a una presión de 122.4 mm Hg. Esta información relevante es necesaria para evaluar los parámetros y variables termodinámicas de la destilación fraccionada del AE.

**Tabla 4.21.** Composición másica, por grupo funcional, de los cortes experimentales

Nº	COMPUESTOS	AE	CD3	CF3	CD1	CF1
<b>Monoterpenos</b>		<b>98.00</b>	<b>99.09</b>	<b>97.16</b>	<b>98.81</b>	<b>97.62</b>
1	$\alpha$ -Pino	0.95	1.80	0.58	1.68	0.74
2	Sabineno	0.36	0.59	0.28	0.54	0.32
3	$\beta$ -Pino	-	0.04	-	0.04	-
4	$\beta$ -Myrceno	3.33	4.45	3.03	4.21	3.18
5	$\beta$ -cis-Ocimeno	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05
6	$\alpha$ -Felandreno	0.07	0.06	0.05	0.06	0.06
7	$\beta$ -Felandreno	0.46	0.48	0.47	0.48	0.47
8	$\delta$ -3-Careno	0.14	0.18	0.13	0.17	0.14
9	D-Limoneno	92.64	91.43	92.53	91.57	92.63
10	$\alpha$ -Terpinoleno	-	0.02	0.04	0.02	0.03
11	m-Cimeno	-	-	-	-	-
<b>Monoterpenos oxigenados</b>		<b>0.99</b>	<b>0.48</b>	<b>1.39</b>	<b>0.63</b>	<b>1.19</b>
12	$\beta$ -Linalol	0.74	0.42	0.95	0.53	0.84
13	$\alpha$ -Terpineol	0.12	0.03	0.17	0.06	0.14
14	D-Carvona	-	-	0.04	-	0.03
15	Carvol	-	-	-	-	-
16	cis-Carveol	-	-	-	-	-
17	trans-Carveol (E-Carveol)	-	-	-	-	-
18	$\alpha$ -Citral (Geranial)	-	-	0.04	-	0.03
19	$\beta$ -Citral (Neral)	-	-	-	-	-
20	$\beta$ -Citronelal (rodinal)	0.07	0.03	0.10	0.04	0.08
21	$\beta$ -Citronelol (dihidrogeraniol)	0.06	-	0.09	-	0.07
<b>Sesquiterpenos</b>		<b>0.15</b>	<b>0.00</b>	<b>0.34</b>	<b>0.00</b>	<b>0.23</b>
22	$\alpha$ -Copaeno	0.04	-	0.06	-	0.05
23	$\alpha$ -Cubebeno	-	-	-	-	-
24	$\beta$ -Cubebeno	0.04	-	0.06	-	0.05
25	(E)-Cariofileno	-	-	0.05	-	0.04
26	$\beta$ -Gurjuneno	-	-	-	-	-
27	Valenceno	0.03	-	0.06	-	0.05
28	$\alpha$ -Muurolo (α-Cadinene)	-	-	0.05	-	-
29	$\delta$ -Cadineno	0.04	-	0.06	-	0.04



Otros compuestos oxigenados		0.86	0.43	1.11	0.56	0.96
30	1-Octanol	0.06	0.04	0.06	0.05	0.06
31	Octanal	0.17	0.24	0.14	0.22	0.15
32	n-Nonanal	0.06	0.04	0.08	0.05	0.07
33	Decanal	0.46	0.11	0.65	0.24	0.54
34	1-Decanol	-	-	-	-	-
35	Dodecanal	-	-	-	-	-
36	Tridecanal	0.07	-	-	-	-
37	trans-1-metil-4-(1-metiletenil)-2-Ciclohexen-1-ol	-	-	-	-	-
38	Diacetato de 1,1-Dodecanediol (Lauril glicol)	-	-	0.12	-	0.09
39	Desconocido (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O)	-	-	-	-	-
40	Desconocido (C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> )	0.04	-	0.06	-	0.05
41	Desconocido (C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O)	-	-	-	-	-
42	Desconocido (C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O)	-	-	-	-	-
43	Desconocido (C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> )	-	-	-	-	-
N.º componentes		22	17	27	17	26
Total de compuestos no-oxigenados (%)		98.15	99.09	97.50	98.81	97.85
Total de compuestos oxigenados (%)		1.85	0.91	2.50	1.19	2.15
TOTAL (%)		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
tiempo* (min)		-	10	50	10	70

Ref.: elaboración propia, con información proporcionada por Laboratorio de Investigación y Desarrollo LID-UPCH (2017). CDn: corte de destilado n; CFn: corte de fondo n. (\*) tiempo acumulativo para realizar corte. Datos a 122.4 mm Hg y una relación de reflujo 5:1. Se realizaron cinco cortes en cada corrida experimental, por duplicado, siendo seleccionados ocho muestras recolectadas para el análisis de caracterización química. Sólo se incluye resultados de cuatro muestras, no se incluye los tiempos de retención. Para los cálculos se utilizó la información completa del análisis GC-MS.

**Tabla 4.22.** Composición molar, por grupo funcional, de los cortes experimentales

Nº	COMPUESTOS	masa mol*	CD3	CF3	CD1	CF1
<b>Monoterpenos</b>			<b>0.9914</b>	<b>0.9758</b>	<b>0.9890</b>	<b>0.9795</b>
1	α-Pineno	136.24	0.0180	0.0058	0.0168	0.0074
2	Sabineno	136.24	0.0059	0.0028	0.0054	0.0032
3	β-Pineno	136.24	0.0004	-	0.0004	-
4	β-Myrceno	136.24	0.0445	0.0304	0.0421	0.0319
5	β-cis-Ocimeno	136.24	0.0004	0.0005	0.0004	0.0005
6	α-Felandreno	136.24	0.0006	0.0005	0.0006	0.0006
7	β-Felandreno	136.24	0.0048	0.0047	0.0048	0.0047
8	δ-3-Careno	136.24	0.0018	0.0013	0.0017	0.0014
9	D-Limoneno	136.24	0.9148	0.9293	0.9165	0.9294
10	α-Terpinoleno	136.24	0.0002	0.0004	0.0002	0.0003
11	m-Cimeno	134.21	-	-	-	-

Monoterpernos oxigenados		-	0.0042	0.0123	0.0056	0.0105
12	$\beta$ -Linalol	154.25	0.0037	0.0084	0.0047	0.0074
13	$\alpha$ -Terpineol	154.25	0.0003	0.0015	0.0005	0.0012
14	D-Carvona	154.25	-	0.0004	-	0.0003
15	Carvol	154.25	-	-	-	-
16	<i>cis</i> -Carveol	154.25	-	-	-	-
17	<i>trans</i> -Carveol (E-Carveol)	154.25	-	-	-	-
18	$\alpha$ -Citral (Geranial)	154.25	-	0.0004	-	0.0003
19	$\beta$ -Citral (Neral)	154.25	-	-	-	-
20	$\beta$ -Citronelal (rodinal)	154.25	0.0003	0.0009	0.0004	0.0007
21	$\beta$ -Citronelol (dihidrogeraniol)	154.25	-	0.0008	-	0.0006
Sesquiterpernos		-	0.0000	0.0023	0.0000	0.0015
22	$\alpha$ -Copaeno	204.36	-	0.0004	-	0.0003
23	$\alpha$ -Cubebeno	204.36	-	-	-	-
24	$\beta$ -Cubebeno	204.36	-	0.0004	-	0.0003
25	(E)-Cariofileno	204.36	-	0.0003	-	0.0003
26	$\beta$ -Gurjuneno	204.36	-	-	-	-
27	Valenceno	204.36	-	0.0004	-	0.0003
28	$\alpha$ -Muuroleno ( $\alpha$ -Cadinene)	204.35	-	0.0003	-	-
29	$\delta$ -Cadineno	204.35	-	0.0004	-	0.0003
Otros compuestos oxigenados		-	0.0043	0.0096	0.0054	0.0085
30	1-Octanol	130.23	0.0004	0.0006	0.0005	0.0006
31	Octanal	128.21	0.0026	0.0015	0.0023	0.0016
32	n-Nonanal	142.24	0.0004	0.0008	0.0005	0.0007
33	Decanal	156.27	0.0010	0.0057	0.0021	0.0047
34	1-Decanol	158.28	-	-	-	-
35	Dodecanal	184.32	-	-	-	-
36	Tridecanal	198.35	-	-	-	-
37	<i>trans</i> -1-metil-4-(1-metiletenil)-2-Ciclohexen-1-ol	154.25	-	-	-	-
38	Diacetato de 1,1-Dodecanediol (Lauril glicol)	286.41	-	0.0006	-	0.0004
39	Desconocido (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O)	152.24	-	-	-	-
40	Desconocido (C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> )	172.26	-	0.0005	-	0.0004
41	Desconocido (C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O)	158.29	-	-	-	-
42	Desconocido (C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O)	170.29	-	-	-	-
43	Desconocido (C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> )	204.35	-	-	-	-
N.º componentes		-	17	27	17	26
Total de compuestos no-oxigenados		-	0.9914	0.9780	0.9890	0.9810
Total de compuestos oxigenados		-	0.0086	0.0220	0.0110	0.0190
TOTAL		-	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

Ref.: elaboración propia (2017), con datos de la Tabla 4.21. (\*) de literatura (Yaws, 1999; NIST, 2016).

Los datos del análisis instrumental GC-MS de los productos de corte en tope y fondos, ver Tabla 4.21, fueron correlacionados para obtener curvas simuladas del contenido másico durante el tiempo que dura la dinámica de la operación de fraccionamiento del aceite esencial (AE), específicamente para el D-Limoneno y los terpenos por ser los componentes abundantes. Por tanto, se propone un modelo matemático en la forma de una ecuación polinómica cuadrática expresada como sigue:

$$w(t) = a_0 + a_1 t + a_2 t^2; \quad (w/\% \text{ masa, } t / \text{min}) \quad (4.1)$$

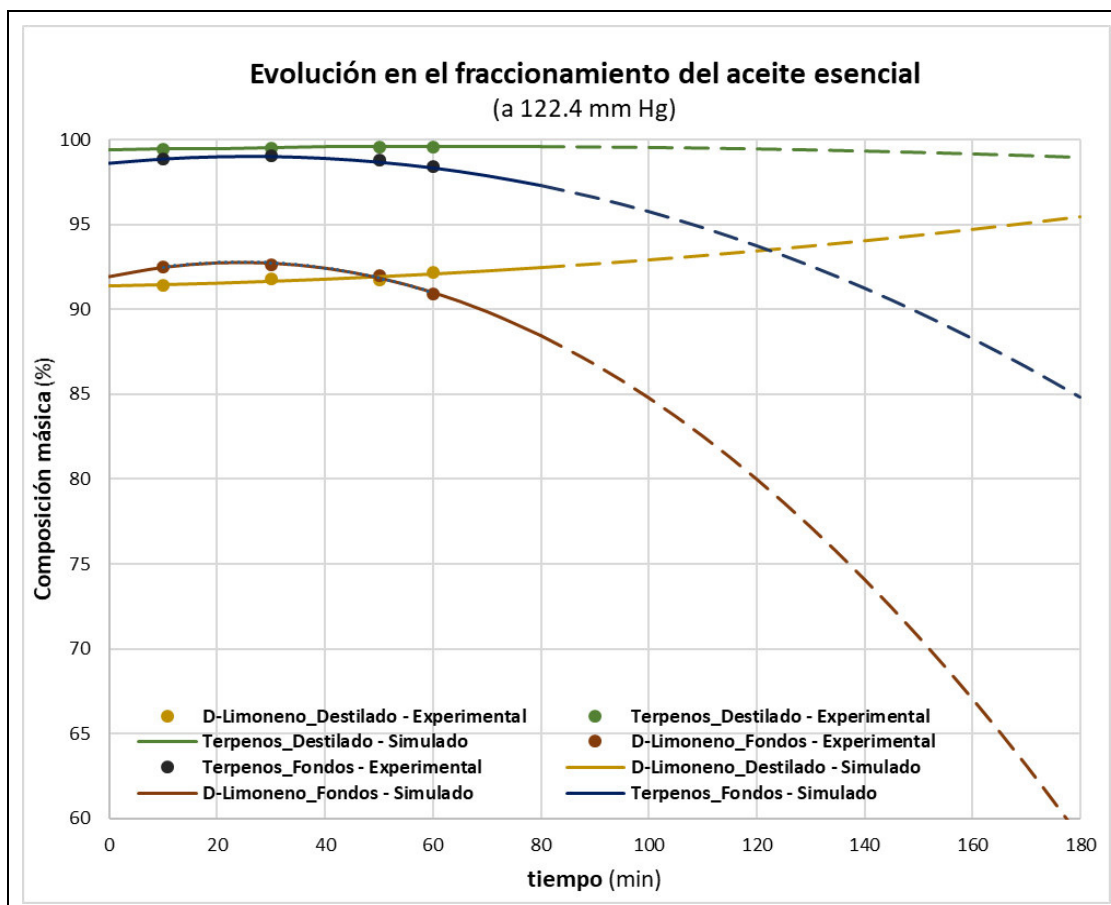
La Tabla 4.23 muestra los valores de los coeficientes para la Ec. 4.1 y su factor estadístico  $R^2$ , obtenidos al procesar datos experimentales citados.

**Tabla 4.23.** Coeficientes de correlación, de la ec. 4.1, para simular el contenido másico del D-Limoneno y terpenos.

Factor de correlación	Aceite destilado (tope)		Aceite pesado (fondos)	
	D-Limoneno	Terpenos	D-Limoneno	Terpenos
$a_0$	91.3960	99.3800	91.9520	98.6290
$a_1$	0.0063	0.0066	0.0686	0.0313
$a_2$	0.00009	-0.00005	-0.0014	-0.0006
$R^2$	0.8769	0.9997	0.9743	0.9954

Ref.: elaborado por autor (2017), con datos de las Tabla 4.21, válido para una presión de 122.4mm Hg. Observar resultados de la data simulada en la Fig. 4.17.

La Fig. 4.17 muestra la evolución másica de los productos de corte, a una presión de 122.4 mm Hg, observándose que el D-Limoneno aumenta su contenido en la fracción ligera (tope) y por ende disminuye en el aceite pesado (fondos), el mismo comportamiento también es observado para el contenido global de los terpenos. Esta gráfica permite predecir, por ejemplo, que para un tiempo de 180 minutos el contenido de D-Limoneno puede reducirse en los fondos hasta un 50% y aumentar en el aceite ligero hasta un 96%. Por tanto; con los datos experimentales adquiridos y evaluados, podemos afirmar que es posible fraccionar el aceite esencial de cáscaras de naranja y obtener el D-Limoneno más concentrado en la fase ligera.



**Figura 4.17.** Evolución másica de los productos del fraccionamiento de aceite esencial.

Ref.: elaborado por autor (2018), utilizando datos de la Tablas 4.13, 4.21 y 4.23.

Por otro lado; utilizando datos experimentales de las Tablas 4.6 y 4.21, conjuntamente con la ec. de Antoine (Ecs. 3.7 y 3.8), es posible obtener la presión de vapor de los componentes del AE, el valor experimental ponderado del AE y de la carga equi-volumétrica (AE/agua) alimentada al rehervidor, ver cálculos en anexos A.3.1. Además; puede simularse la presión de vapor para el AE y la carga alimentada, mediante la técnica de Nelder-Mead (Bernardo y Ribeiro, 1993) optimizando la función objetivo siguiente:

$$\min F = \sum_{i=1}^n (P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{calc}})^2 \quad (4.2)$$

donde los valores de  $P_i^{\text{calc}}$  son obtenidos utilizando la ecuación de Antoine. Los resultados obtenidos, experimentales ponderados y calculados, para el AE y carga (AE+H<sub>2</sub>O) son reportados en la Tabla 4.24, y los valores óptimos de las constantes A, B y C, para la simulación, se reportan en la Tabla 4.25.

**Tabla 4.24.** Presión de vapor para el agua, el aceite esencial y sus componentes, y para la carga equi-volumétrica (AE/H<sub>2</sub>O) \*

i	T (°C)	Agua	alfa- pineno	beta- Mirceno	alfa- felandreno	beta- felandreno	d-3- Careno	D- Limoneno	beta- Linalol	alfa- Terpineol	Octanal	Decanal	Otros menores	Aceite esencial (AE)		Carga (AE+H <sub>2</sub> O)	
														Cuasi-exp.	Simulado	Cuasi-exp.	Simulado
0	50.0	92.66	17.8944	12.0862	6.8335	7.1850	9.25	8.2946	1.5887	0.3890	6.0310	0.7665	0.0071	8.3405	8.3341	53.9546	53.6410
1	56.5	126.97	24.3709	15.6798	9.6863	10.1917	13.05	11.5597	2.4848	0.6032	8.7546	1.2094	0.0111	11.5852	11.6060	74.0107	73.7010
2	63.0	171.60	32.7592	20.2424	13.5189	14.2302	18.09	15.8730	3.7782	0.9195	12.4736	1.8637	0.0171	15.8663	15.9200	100.1169	99.8195
3	69.5	228.89	43.4946	26.0086	18.5951	19.5768	24.68	21.4944	5.5996	1.3789	17.4664	2.8093	0.0258	21.4409	21.5316	133.6717	133.3941
4	76.0	301.59	57.0800	33.2629	25.2288	26.5590	33.17	28.7276	8.1076	2.0367	24.0643	4.1482	0.0382	28.6101	28.7399	176.2933	176.0412
5	82.5	392.83	74.0906	42.3494	33.7896	35.5613	43.95	37.9241	11.4914	2.9650	32.6564	6.0087	0.0553	37.7228	37.8909	229.8346	229.6117
6	89.0	506.14	95.1779	53.6823	44.7069	47.0288	57.50	49.4856	15.9725	4.2581	43.6940	8.5483	0.0786	49.1790	49.3815	296.3970	296.2051
7	95.5	645.52	121.0730	67.7586	58.4751	61.4721	74.32	63.8671	21.8063	6.0366	57.6939	11.9586	0.1100	63.4325	63.6621	378.3428	378.1821
8	102.0	815.40	152.5889	85.1717	75.6566	79.4696	94.99	81.5787	29.2837	8.4539	75.2423	16.4681	0.1515	80.9938	81.2397	478.3055	478.1755
9	108.5	1020.67	190.6225	106.6283	96.8858	101.6711	120.13	103.1871	38.7307	11.7026	96.9977	22.3462	0.2056	102.4318	102.6804	599.1987	599.0993
10	115.0	1266.72	236.1549	132.9662	122.8715	128.7995	150.43	129.3171	50.5094	16.0223	123.6930	29.9063	0.2751	128.3757	128.6118	744.2223	744.1550
11	121.5	1559.43	290.2517	165.1757	154.3989	161.6520	186.63	160.6513	65.0167	21.7083	156.1384	39.5091	0.3635	159.5159	159.7241	916.8683	916.8373
12	128.0	1905.14	354.0611	204.4234	192.3308	201.1009	229.53	197.9307	82.6841	29.1210	195.2224	51.5649	0.4744	196.6052	196.7721	1120.9234	1120.9361
13	134.5	2310.72	428.8123	252.0784	237.6085	248.0929	280.00	241.9539	103.9758	38.6968	241.9146	66.5363	0.6121	240.4588	240.5753	1360.4714	1360.5373
14	141.0	2783.52	515.8113	309.7431	291.2509	303.6486	338.94	293.5759	129.3870	50.9598	297.2663	84.9404	0.7815	291.9547	292.0187	1639.8927	1640.0215
15	147.5	3331.39	616.4376	379.2861	354.3543	368.8606	407.31	353.7070	159.4419	66.5347	362.4135	107.3501	0.9876	352.0328	352.0528	1963.8642	1964.0600
16	154.0	3962.66	732.1381	462.8809	428.0903	444.8916	486.13	423.3106	194.6914	86.1605	438.5778	134.3967	1.2364	421.6953	421.6926	2337.3571	2337.6099
17	160.5	4686.16	864.4215	563.0472	513.7037	532.9712	576.44	503.4016	235.7100	110.7056	527.0697	166.7706	1.5343	502.0056	502.0170	2765.6342	2765.9062
18	167.0	5511.20	1014.8508	682.6977	612.5101	634.3930	679.35	595.0436	283.0933	141.1836	629.2909	205.2232	1.8881	594.0875	594.1677	3254.2468	3254.4531
19	173.5	6447.57	1185.0360	825.1903	725.8920	750.5113	795.99	699.3467	337.4550	178.7703	746.7381	250.5685	2.3052	699.1254	699.3468	3809.0316	3809.0132
20	180.0	7505.51	1376.6251	994.3852	855.2958	882.7369	927.53	817.4652	399.4237	224.8215	881.0075	303.6849	2.7939	818.3627	818.8153	4436.1071	4435.5957

Ref.: elaborado por autor (2018), (\*) presión en mm Hg. Los valores de las constantes de Antoine para los componentes del aceite esencial de cáscara de naranja, ver en anexos Tabla A.3.

**Tabla 4.25.** Ecuación de Antoine para simular la presión de vapor**Ecuación de Antoine**✓ **Para el aceite esencial de cáscaras de naranja:**

$$\text{Log}_{10} P^{sat} = A - \frac{B}{C + T} = 7.08 - \frac{1673.6}{221.79 + T}; \quad (\text{P/mm Hg, T/}^{\circ}\text{C})$$

✓ **Para la carga equi-volumétrica (AE+H<sub>2</sub>O) alimentada a rehervidor:**

$$\text{Log}_{10} P^{sat} = A - \frac{B}{C + T} = 7.70 - \frac{1639.90}{224.72 + T}; \quad (\text{P/mm Hg, T/}^{\circ}\text{C})$$

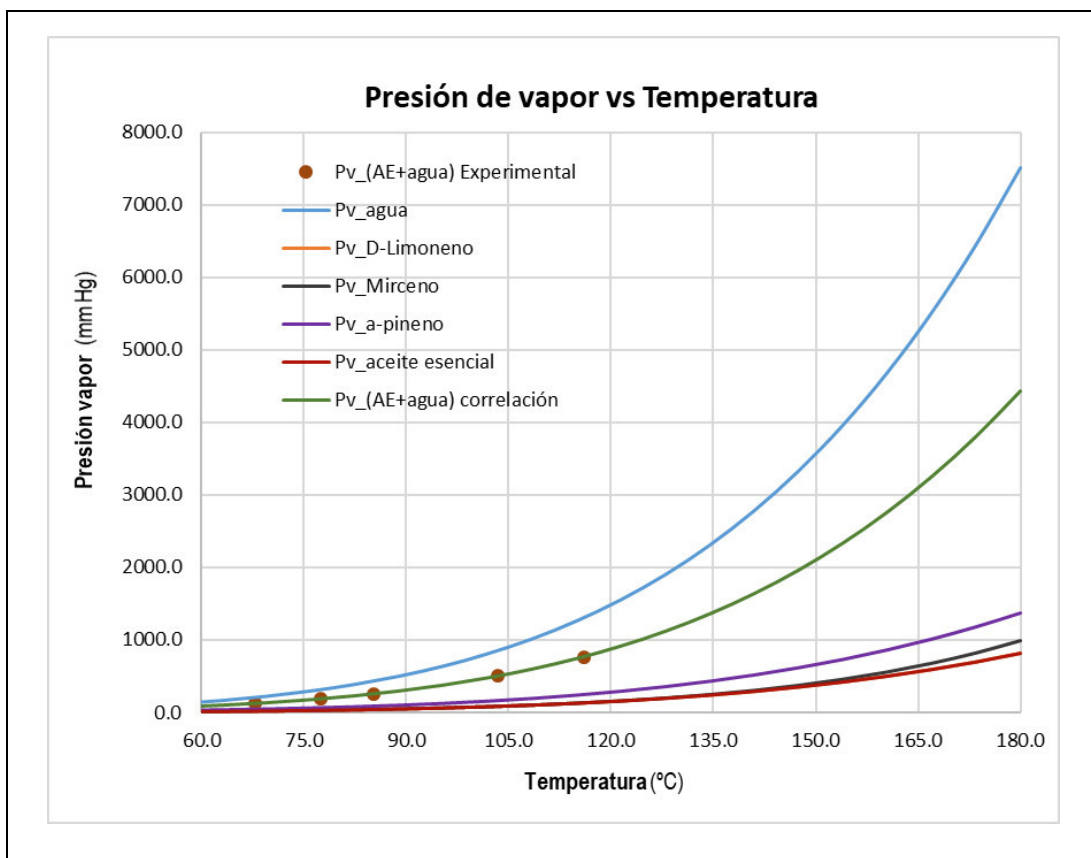
Ref.: elaborado por autor (2018), valores obtenidos aplicando optimización a la función objetivo, Ec. 4.2, con Solver de Excel. Los valores óptimos (mínimos) de la función objetivo es **0.6782** y **1.0697**, respectivamente, datos evaluados para un rango de temperatura (50 – 180 °C).

**Tabla 4.26.** Temperaturas y presión de vapor, en destilación fraccionada

Temperatura ebullición		Presión de vapor (mm Hg).		
T (°C)	T (K)	Experimental	Cuasi-experimental	Ec. Antoine
116.0	389.15	760.0	768.89	768.83
103.5	376.65	506.0	504.23	504.11
85.2	358.35	252.0	255.77	255.56
77.5	350.65	188.5	187.61	187.36
65.8	340.95	122.4	113.57	123.81

Ref.: elaborado por autor (2018), valores experimentales obtenidos de Tabla 4.9, los calculados (denominado cuasiexperimental) utilizando correlaciones de Tabla 4.25, ver ejemplo en sección A.3.1. Resultados pueden visualizarse en Fig. 4.18

En la Fig. 4.18 puede visualizarse las curvas características de la presión de vapor del agua, del aceite esencial y de sus componentes más abundantes (de la Tabla 4.24), y de la carga equi-volumétrica alimentada (AE + agua); tanto los datos experimentales y los valores simulados. Asimismo; se verifica que la presión de vapor del agua es la que influye en mayor medida, por eso arrastra a los vapores del aceite esencial a lo largo de la columna de fraccionamiento para su rectificación.



**Figura 4.18.** Presión de vapor, para el agua, componentes mayores del AE y de la carga (AE+H<sub>2</sub>O). Ref.: elaborado por autor, (2018), con datos de Tablas 4.24 y 4.25.

#### 4.1.3.8 Parámetros termodinámicos del equilibrio líquido-vapor

El aceite esencial de cáscaras naranja es una mezcla natural compleja multicomponente, tiene componentes principales (92.64% de limoneno y 3.3 % de  $\beta$ -mirceno) de concentración relativamente alta en comparación con los otros componentes, ver Tabla 4.12. El análisis termodinámico del equilibrio líquido-vapor (VLE), en la destilación fraccionada del aceite esencial, para efectos de simulación se asume como sistema a la pseudo-mezcla binaria Limoneno (1) / agua (2), de ligera miscibilidad. El modelo UNIQUAC fue utilizado en los cálculos simulados realizados para presiones de 760 y 122.4 mm Hg, siguiendo esquema iterativo descrito en la Fig. 3.7. En las Tablas 4.27 y 4.28 están reportados los resultados del equilibrio calculados, respectivamente. Asimismo, los perfiles termodinámicos del equilibrio para el limoneno (1) y agua (2), son mostrados en las Figs. 4.19 y 4.20. Además, también fueron realizados los cálculos para evaluar la consistencia termodinámica, ver Tabla 4.29 y Fig. 4.21.

**Tabla 4.27.** Cálculos termodinámicos del equilibrio líquido-vapor, para el sistema D-Limoneno (1) /agua (2), a 760 mm Hg.

i	Temperatura (°C) (K)		fracción mol líquido Limoneno agua		Presión vapor (mm Hg) Limoneno agua		fracción mol vapor Limoneno agua		Ki equilibrio (yi/xi) Limoneno agua		Coeficiente Actividad Limoneno agua		Coeficiente fugacidad D-Limoneno agua		Log (g1/g2)
0	100.02	373.17	0.00	1.00	75.79	760.08	0.00000	1.00000	1.210590	1.000000	12.684300	1.000000	0.957016	0.999893	1.103267
1	100.17	373.32	0.05	0.95	76.22	764.21	0.01660	0.98340	0.332059	1.035160	3.459130	1.029560	0.957133	0.999900	0.526315
2	100.30	373.45	0.10	0.90	76.59	767.76	0.01803	0.98197	0.180315	1.091080	1.869120	1.080180	0.957222	0.999886	0.238141
3	100.61	373.76	0.15	0.85	77.50	776.38	0.01998	0.98002	0.133190	1.152970	1.364220	1.128750	0.957471	0.999909	0.082287
4	101.25	374.40	0.20	0.80	79.34	794.00	0.02307	0.97693	0.115344	1.221160	1.153440	1.169000	0.957920	0.999885	-0.005820
5	102.22	375.37	0.25	0.75	82.23	821.62	0.02732	0.97268	0.109265	1.296910	1.053450	1.199770	0.958619	0.999894	-0.056484
6	103.51	376.66	0.30	0.70	86.22	859.68	0.03278	0.96722	0.109273	1.381740	1.003810	1.221670	0.959518	0.999886	-0.085302
7	105.11	378.26	0.35	0.65	91.38	908.72	0.03960	0.96040	0.113155	1.477530	0.979724	1.235850	0.960602	0.999896	-0.100862
8	107.00	380.15	0.40	0.60	97.81	969.78	0.04800	0.95200	0.120007	1.586660	0.969447	1.243580	0.961838	0.999882	-0.108150
9	109.18	382.33	0.45	0.55	105.71	1044.47	0.05829	0.94171	0.129526	1.712210	0.966821	1.245980	0.963226	0.999912	-0.110165
10	111.67	384.82	0.50	0.50	115.33	1135.30	0.07088	0.92912	0.141769	1.858230	0.968394	1.244090	0.964695	0.999888	-0.108800
11	114.49	387.64	0.55	0.45	127.08	1245.73	0.08639	0.91361	0.157071	2.030250	0.972142	1.238750	0.966285	0.999898	-0.105254
12	117.67	390.82	0.60	0.40	141.51	1380.92	0.10564	0.89436	0.176061	2.235910	0.976840	1.230660	0.967960	0.999913	-0.100315
13	121.27	394.42	0.65	0.35	159.47	1548.40	0.12984	0.87017	0.199747	2.486180	0.981739	1.220420	0.969680	0.999894	-0.094513
14	125.39	398.54	0.70	0.30	182.18	1759.37	0.16079	0.83921	0.229705	2.797360	0.986384	1.208510	0.971488	0.999898	-0.088204
15	130.14	403.29	0.75	0.25	211.61	2031.47	0.20133	0.79867	0.268439	3.194680	0.990503	1.195300	0.973333	0.999894	-0.081621
16	135.71	408.86	0.80	0.20	250.99	2393.69	0.25608	0.74392	0.320105	3.719580	0.993941	1.181110	0.975183	0.999882	-0.074930
17	142.43	415.58	0.85	0.15	306.01	2897.01	0.33326	0.66674	0.392073	4.444920	0.996621	1.166210	0.977057	0.999888	-0.068247
18	150.80	423.95	0.90	0.10	387.76	3640.53	0.44881	0.55119	0.498673	5.511940	0.998518	1.150810	0.978850	0.999886	-0.061648
19	161.82	434.97	0.95	0.05	520.99	4844.69	0.63826	0.36174	0.671853	7.234800	0.999636	1.135060	0.980434	0.999896	-0.055177
20	177.72	450.87	1.00	0.00	774.35	7119.58	1.00000	0.00000	1.000000	10.482400	1.000000	1.119110	0.981470	0.999879	-0.048873

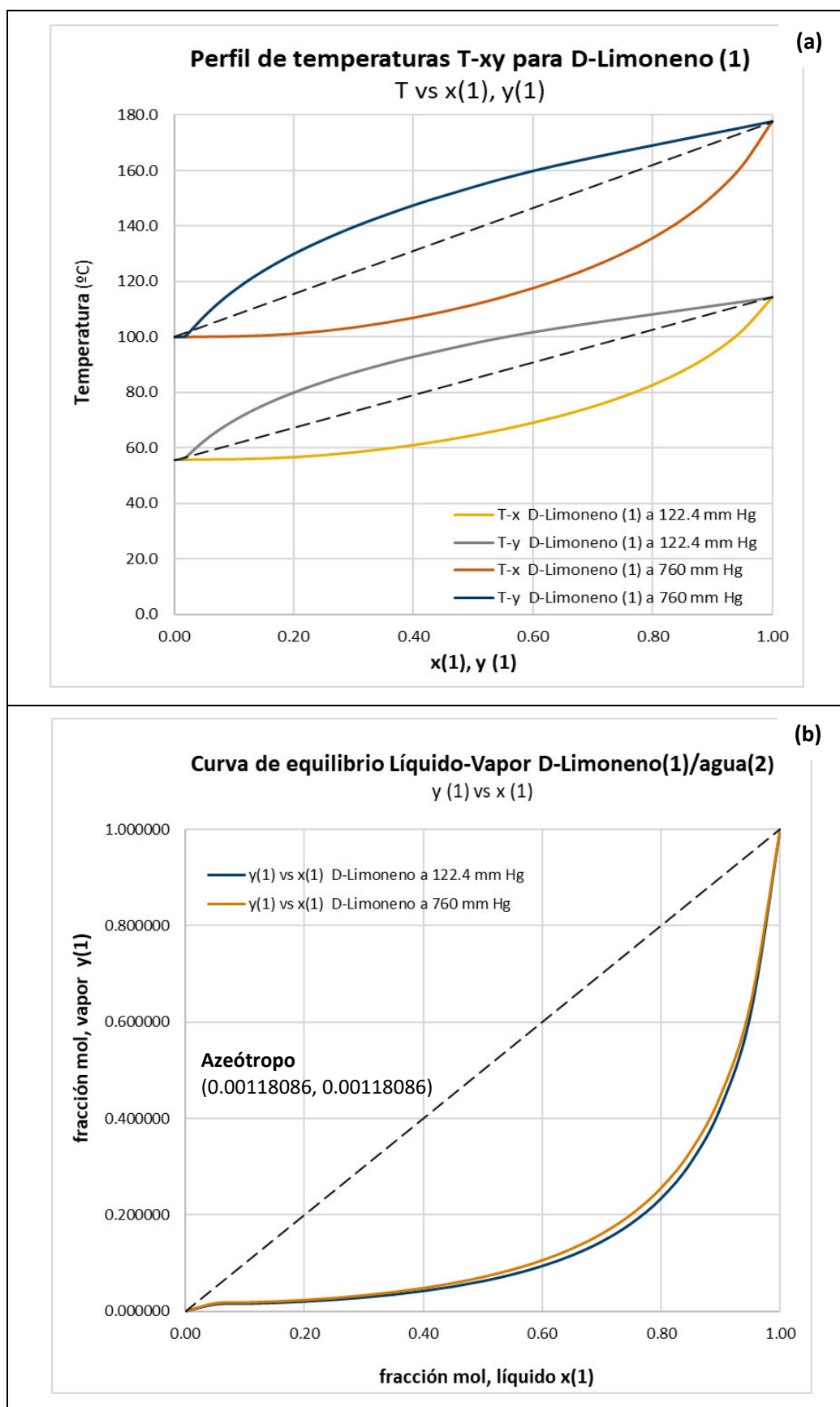
Ref.: elaboración propia (2018). Cálculos simulados utilizando modelo UNIQUAC y EOS virial dentro del esquema iterativo de Fig. 3.7.



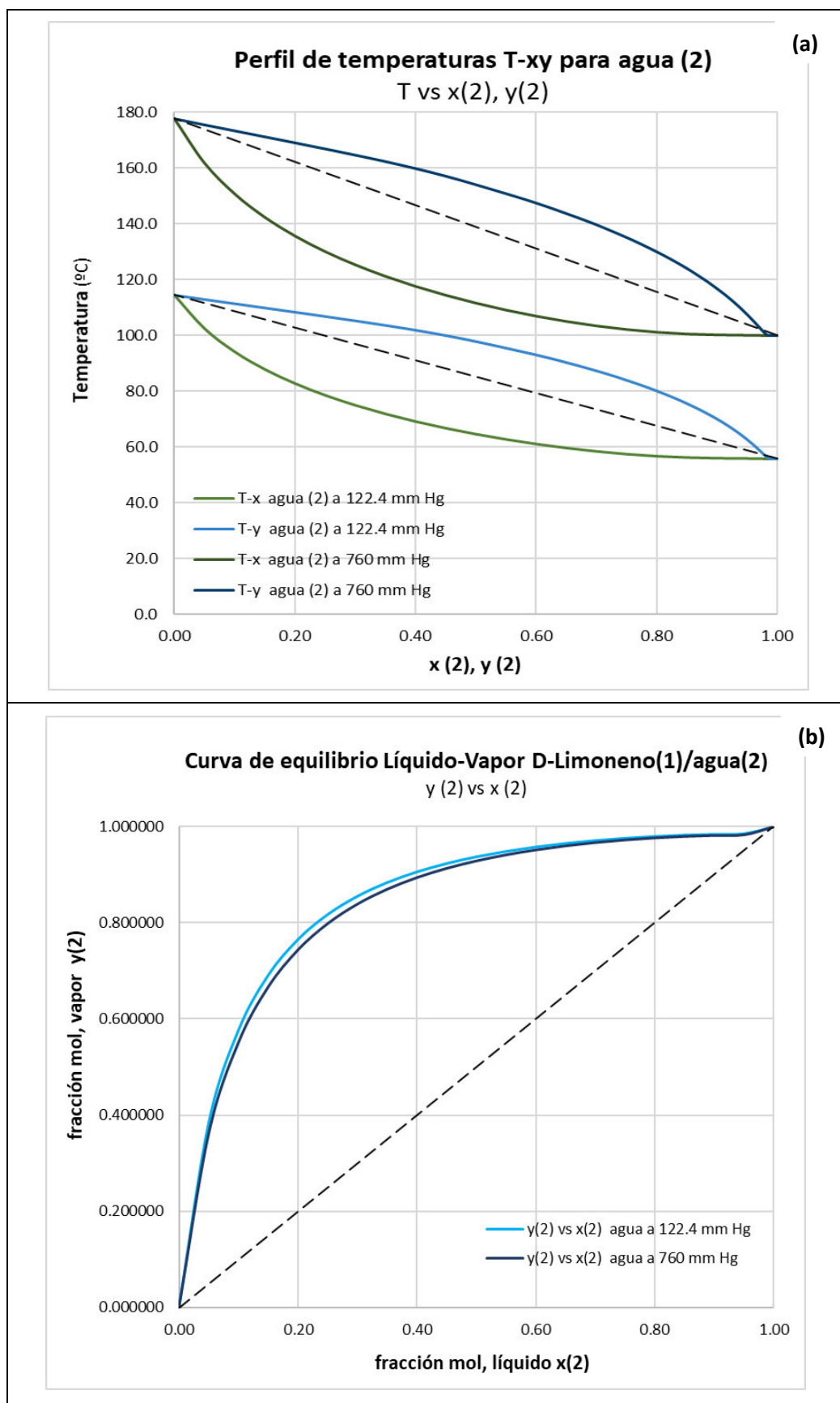
**Tabla 4.28.** Cálculos termodinámicos del equilibrio líquido-vapor, para el sistema D-Limoneno (1) /agua (2), a 122.4 mm Hg.

i	Temperatura (°C)	Temperatura (K)	fracción mol líquido		Presión vapor (mm Hg)		fracción mol vapor		Ki equilibrio (yi/xi)		Coeficiente Actividad		Coeficiente fugacidad		Log (g1/g2)
			Limoneno	agua	Limoneno	agua	Limoneno	agua	Limoneno	agua	Limoneno	agua	D-Limoneno	agua	
0	55.7	328.9	0.00	1.00	11.12	122.41	0.000000	1.000000	1.045460	1.000000	12.684300	1.000000	0.907021	0.999906	1.103267
1	55.9	329.0	0.05	0.95	11.21	123.36	0.014375	0.985625	0.287505	1.037500	3.459130	1.029560	0.946917	1.039944	0.526315
2	56.0	329.1	0.10	0.90	11.27	123.95	0.015617	0.984383	0.156168	1.093760	1.869120	1.080180	0.994012	1.087164	0.238141
3	56.2	329.4	0.15	0.85	11.41	125.38	0.017312	0.982688	0.115413	1.156100	1.364220	1.128750	1.038985	1.131844	0.082287
4	56.7	329.9	0.20	0.80	11.68	128.28	0.020008	0.979992	0.100040	1.224990	1.153440	1.169000	1.076249	1.168243	-0.005820
5	57.5	330.6	0.25	0.75	12.12	132.81	0.023723	0.976277	0.094893	1.301700	1.053450	1.199770	1.104617	1.195200	-0.056484
6	58.4	331.6	0.30	0.70	12.72	139.06	0.028519	0.971481	0.095063	1.387830	1.003810	1.221670	1.124586	1.213319	-0.085302
7	59.6	332.8	0.35	0.65	13.50	147.12	0.034528	0.965472	0.098651	1.485340	0.979724	1.235850	1.137228	1.223746	-0.100862
8	61.1	334.2	0.40	0.60	14.47	157.18	0.041957	0.958043	0.104892	1.596740	0.969447	1.243580	1.143722	1.227709	-0.108150
9	62.7	335.9	0.45	0.55	15.67	169.50	0.051099	0.948901	0.113554	1.725270	0.966821	1.245980	1.145137	1.226340	-0.110165
10	64.6	337.8	0.50	0.50	17.13	184.52	0.062363	0.937637	0.124727	1.875270	0.968394	1.244090	1.142435	1.220624	-0.108800
11	66.7	339.9	0.55	0.45	18.93	202.84	0.076318	0.923682	0.138760	2.052630	0.972142	1.238750	1.136385	1.211363	-0.105254
12	69.1	342.3	0.60	0.40	21.14	225.35	0.093774	0.906226	0.156290	2.265570	0.976840	1.230660	1.127610	1.199167	-0.100315
13	71.9	345.0	0.65	0.35	23.92	253.36	0.115914	0.884086	0.178329	2.525960	0.981739	1.220420	1.116603	1.184539	-0.094513
14	75.0	348.1	0.70	0.30	27.45	288.84	0.144531	0.855469	0.206472	2.851560	0.986384	1.208510	1.103696	1.167777	-0.088204
15	78.5	351.7	0.75	0.25	32.07	334.90	0.182460	0.817541	0.243279	3.270160	0.990503	1.195300	1.089058	1.149039	-0.081621
16	82.7	355.9	0.80	0.20	38.32	396.71	0.234449	0.765551	0.293062	3.827750	0.993941	1.181110	1.072655	1.128246	-0.074930
17	87.8	361.0	0.85	0.15	47.16	483.50	0.309059	0.690941	0.363599	4.606270	0.996621	1.166210	1.054140	1.104989	-0.068247
18	94.1	367.3	0.90	0.10	60.54	613.42	0.423324	0.576676	0.470360	5.766760	0.998518	1.150810	1.032547	1.078225	-0.061648
19	102.4	375.6	0.95	0.05	82.85	827.56	0.616324	0.383676	0.648762	7.673530	0.999636	1.135060	1.005466	1.045447	-0.055177
20	114.4	387.5	1.00	0.00	126.68	1241.95	1.000000	0.000000	1.000000	11.354100	1.000000	1.119110	0.966243	0.999908	-0.048873

Ref.: elaboración propia (2018). Cálculos simulados utilizando modelo UNIQUAC y EOS virial dentro del esquema iterativo de Fig. 3.7.



**Figura 4.19.** Perfiles termodinámicos para el Limoneno: (a) T vs x, y; (b) diagrama de equilibrio y (1) vs x (1). Ref.: elaboración propia (2018), datos de Tablas 4.27 y 4.28.

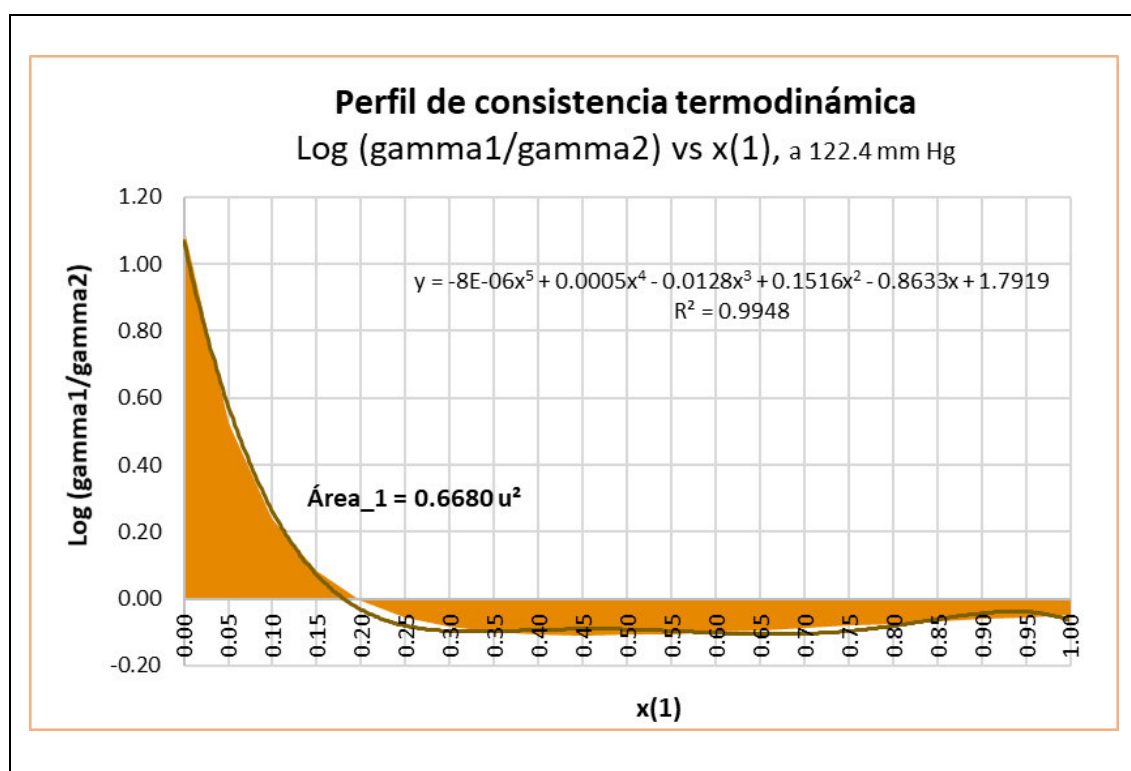


**Figura 4.20.** Perfiles termodinámicos para el agua: (a) T vs x, y; (b) diagrama de equilibrio y(2) vs x(2). Ref.: elaboración propia (2018), datos de Tablas 4.27 y 4.28.

**Tabla 4.29.** Cálculos para la consistencia termodinámica, sistema Limoneno (1) /agua (2).

i	Fracción mol x(1)	Log (gamma_1/gamma_2) UNIQUAC	Log (gamma_1/gamma_2) correlación	i	Fracción mol x(1)	Log (gamma_1/gamma_2) UNIQUAC	Log (gamma_1/gamma_2) correlación
0	0.0000	1.103267	1.067900	12	0.6000	-0.100315	-0.102167
1	0.0500	0.526315	0.577625	13	0.6500	-0.094513	-0.106077
2	0.1000	0.238141	0.261747	14	0.7000	-0.088204	-0.104997
3	0.1500	0.082287	0.071467	15	0.7500	-0.081621	-0.096829
4	0.2000	-0.005820	-0.032532	16	0.8000	-0.074930	-0.081425
5	0.2500	-0.056484	-0.081038	17	0.8500	-0.068247	-0.061538
6	0.3000	-0.085302	-0.097265	18	0.9000	-0.061648	-0.043781
7	0.3500	-0.100862	-0.097801	19	0.9500	-0.055177	-0.039575
8	0.4000	-0.108150	-0.093566	20	1.0000	-0.048873	-0.066100
9	0.4500	-0.110165	-0.090760	<b>Área_1</b>		<b>0.6680</b>	<b>0.6925</b>
10	0.5000	-0.108800	-0.091819	<b>Área_2</b>		<b>-0.6664</b>	<b>-0.6681</b>
11	0.5500	-0.105254	-0.096367	<b>Total</b>		<b>0.0016</b>	<b>0.0244</b>

Ref.: elaborado por autor (2018), utilizando datos simulados de la Tabla 4.28, evaluados a 122.4 mm Hg. Para el cálculo de las áreas se utilizó integración numérica, método Simpson 1/3.

**Figura 4.21.** Perfil para el análisis de la consistencia termodinámica. Ref.: elaborado por autor (2018), con datos simulados de la Tabla 4.29.

## 4.2 PRUEBAS DE HIPÓTESIS

Considerando que no existen trabajos de investigación análogos al objeto de estudio realizado, no es posible efectuar una evaluación cuantitativa comparativa. Por tanto; aplicaremos el método deductivo para evaluar las hipótesis conceptuales formuladas; es decir, explicaremos de manera concisa los resultados de las predicciones comprobables del proceso estudiado.

### 4.2.1 DE LA HIPÓTESIS CONCEPTUAL GENERAL

*“Es posible fraccionar el aceite esencial crudo de naranja, obtenido de la cáscara, en limoneno de alta pureza y otras fracciones, usando destilación al vacío”.*

- ✓ A la luz de los resultados obtenidos, podemos afirmar que existe suficiente evidencia para dar por aceptada la hipótesis general de investigación, porque el marco metodológico aplicado tiene plena validez sustentada en una sólida base teórica, y los resultados experimentales fueron ratificados mediante el respectivo análisis GC-MS realizado a los productos obtenidos. Se ha observado que los mejores resultados para el fraccionamiento del aceite esencial de cáscaras de *Citrus sinensis* O., fue alcanzado para una presión de vacío de 122.4 m Hg, produciendo un aceite ligero con alto contenido de limoneno, que es el objetivo principal del trabajo de tesis.

### 4.2.2 DE LAS HIPÓTESIS CONCEPTUALES ESPECÍFICAS

a) *“Es posible implementar, y operar de manera segura, un sistema de destilación fraccionada a vacío, para obtener limoneno y los productos de corte, a partir del aceite esencial de las cáscaras de naranja (Citrus sinensis Osbeck)”.*

- Se ha demostrado que, disponiendo de una sólida base teórica en esta área del conocimiento, además de recursos materiales locales y del soporte con recursos técnicos e instrumentales, es posible implementar una unidad experimental a nivel banco para realizar el estudio del fraccionamiento en condiciones de presión de vacío de aceites esenciales, en este caso particular aplicado al aceite esencial de cáscaras de *Citrus sinensis* O.
- Para asegurar la confiabilidad en la adquisición de datos experimentales, se utilizaron instrumentos digitales apropiados. Asimismo; disponer de las destrezas y habilidades necesarias, para desarrollar con seguridad los procedimientos del trabajo experimental.

**b)** *“Es posible caracterizar física y químicamente, el aceite esencial de la cascara de naranja, y los productos de corte derivados del fraccionamiento al vacío”.*

- De acuerdo a los resultados reportados, se ha demostrado que localmente es posible efectuar la caracterización, física y química, del aceite esencial de cáscaras de *Citrus sinensis* O., antes y después del fraccionamiento.
- Está demostrado la confiabilidad de los resultados de la caracterización química, realizado mediante GC-MS en un laboratorio de investigación especializado en productos naturales. Además, propiedades físicas como la densidad e índice de refracción, fueron evaluados en un laboratorio local y también por el autor, siguiendo las normas procedimentales. Estos resultados de caracterización, física y química, están contrastados con reportes publicados en la literatura.

**c)** *“Es posible utilizar software aplicativo para evaluar los datos experimentales adquiridos, contrastando con los modelos matemáticos y de simulación, inherentes al proceso en estudio, desarrollando los cálculos con las técnicas numéricas y de optimización apropiadas”.*

- Está demostrado, que el uso adecuado de herramientas matemáticas, métodos numéricos y de optimización, es fundamental para elaborar los algoritmos requeridos en el estudio. Asimismo, utilizando software ingenieril (hoja electrónica y otros recursos aplicativos), se ha desarrollado un entorno de programación para realizar los diversos cálculos algorítmicos, los cuales generan la construcción de diversas tablas numéricas y perfiles gráficos, necesarios para evaluar, en primera instancia la velocidad de condensación del aceite ligero (con alto contenido de limoneno) con sus parámetros cinéticos y energéticos característicos, la formulación de relaciones empíricas para el índice de refracción, el análisis mediante simulación del comportamiento operacional de las variables termodinámicas durante el fraccionamiento de la mezcla (AE + agua), y como también otras variables involucradas, según sea el caso requerido (del fraccionamiento primordialmente, y la extracción del aceite esencial como soporte).

- Se realizaron pruebas de evaluación de la data experimental contrastando con los datos generados por los modelos analíticos y/o de simulación. Reportándose los indicadores de correlación y dispersión, dentro de la dimensión de los simuladores y las limitaciones propias de los modelos, que es indispensable para una correcta interpretación del comportamiento operacional del objeto de estudio. De acuerdo a lo citado, la tendencia de la dimensión real relaciona y hace posible la simulación, y también predecir su comportamiento frente a determinadas condiciones, iniciales o de frontera definidas. Lo cual nos confirma esta tercera hipótesis específica.

## 4.3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 4.3.1 Del fraccionamiento a vacío del aceite esencial

En la sección 4.1.3 precedente, están reportados los resultados (experimentales y calculados) en forma de tablas y gráficas, los cuales están justificados con las interpretaciones correspondientes. A continuación, se complementa el análisis y discusión de los resultados citados:

- De acuerdo con los resultados reportados (desde Tabla 4.6 hasta Tabla 4.22, y, Figs. 4.6, 4.9 y 4.17), podemos afirmar que la unidad experimental (Fig. 3.2) implementada y la metodología desarrollada para fraccionar el aceite esencial crudo de cáscaras de naranja es confiable. Para una presión de 122.4 mmHg, valor experimental mínimo alcanzado por la disponibilidad límite del equipo de vacío, se logró la mejor separación del aceite esencial en sus fracciones volátiles (aceite destilado, producto de tope con 17 especies, un alto contenido de terpenos 99.66%, siendo 92.93% limoneno) y fracciones no volátiles (aceite pesado, producto de fondos con 31 componentes y 90.90% de limoneno); las cantidades obtenidas fue suficiente para que se realicen los respectivos ensayos fisicoquímicos y de la caracterización química mediante GC-MS. Por tanto; los resultados que se proporcionan muestran diferentes composiciones para los diferentes cortes, a diferentes valores de presión, lo que indica que se puede lograr una apreciable separación utilizando esta metodología experimental; verificándose que se ha cumplido con los objetivos de la tesis.

- La evolución del contenido másico de los productos de corte, aceite ligero y aceite pesado, también fue correlacionado para predecir su comportamiento durante el fraccionamiento del aceite esencial crudo de cascara de naranja, evaluando los datos experimentales obtenidos a una presión 122.4 mm Hg, que es el mejor valor operacional alcanzado. El modelo simulado propuesto de composición-tiempo, Ec. 4.1 y Tabla 4.23, ha sido obtenido a partir de los datos del análisis instrumental GC-MS, Tabla 4.21. Los resultados predictivos del modelo, Fig. 4.17, muestran la tendencia evolutiva de incremento del contenido de limoneno en el producto de tope, hasta lograr su mayor concentración de 95.00 % en 180 minutos aprox., reduciéndose el número de componentes.
- En el análisis correspondiente a la velocidad de condensación del aceite ligero (con alto contenido de limoneno), las Tablas 4.15-4.17 y Fig. 4.10 reportan información que, en concordancia con la literatura, permite inferir que puede utilizarse la ecuación de Langmuir (Ec. 3.1) conjuntamente con la ecuación de Arrhenius (Ec. 3.6) para modelar la fenomenología y predecir con una buena aproximación la velocidad de condensación durante el fraccionamiento a vacío del AE, donde a medida que disminuye la presión también disminuye la temperatura, y por ende la actividad molecular. Por consiguiente, en la Tabla 4.19 se reportan los coeficientes cinéticos, la constante de velocidad y la energía aparente de activación, individual e integrados a correlaciones, que han sido validadas con los datos experimentales, con sus respectivas dispersiones.
- La formulación de relaciones polinomiales empíricas para predecir el índice de refracción, Ec. 3.9 y Tabla 4.20, está justificada porque también ha sido obtenida mediante análisis de superficie media cuadrática RMS de los datos experimentales (Tabla 4.19), proporciona muy buena aproximación. En el análisis gráfico de Pareto, Fig. 4.16, se muestra que la presión del sistema tiene una incidencia significativa sobre el índice de refracción, mientras que el tiempo total de calentamiento es menos significativo que la presión, pero cumple una tarea determinada ya que se involucra para difundir los vapores del aceite esencial a través de la columna de fraccionamiento.
- Durante el fraccionamiento de la mezcla equi-volumétrica, (AE + agua) los datos experimentales adquiridos, Tablas 4.6 y 4.21, fueron fundamentales conjuntamente con la ecuación de Antoine, Ec. 3.7 y 3.8, para evaluar las



condiciones de saturación del aceite esencial, del agua que sirve como medio de transporte a lo largo de la columna, y de los componentes del AE. En la Tabla 4.24 y Fig. 4.18, puede observarse los resultados, datos experimentales y valores simulados, y también visualizarse las curvas características de la presión de vapor del agua, del aceite esencial y de sus componentes más abundantes, y de la carga equi-volumétrica alimentada (AE + agua). Es verificable, que la presión de vapor del agua es la que influye en mayor medida, por eso arrastra a los vapores del aceite esencial a lo largo de la columna de fraccionamiento. En la sección 4.1.3.7, se hace un aporte al proporcionar los valores calculados, mediante técnicas de optimización, de las constantes de la ecuación de Antoine (A, B y C, ver Tabla 4.25), necesarios para calcular directamente las condiciones de saturación del aceite esencial de cáscaras de naranja y de la mezcla (AE + agua).

- Para efectos de la simulación del análisis termodinámico de equilibrio líquido-vapor, en el fraccionamiento a presión de vacío del aceite esencial de cáscara de naranja, considerando el sistema Limoneno (1)/agua (2) como una pseudo-mezcla binaria, se aplicó el esquema iterativo de la Fig. 3.7 con el modelo UNIQUAC por su rigurosidad y el método gamma-phi para la relación de equilibrio. Los resultados reportados, Tablas 4.27-4.28 y Figs. 4.19-4.20, predicen la presencia de un azeótropo (0.00118086, 0.00118086) a una presión de 122.4 mm Hg, que no ha sido posible detectar en la data experimental adquirida, porque este tipo de validación requiere un diseño y procedimiento experimental más específico. Los resultados citados, para los valores extremos de, 760 y 122.4 mm Hg de presión, muestran que los mejores valores de separación (valores altos de limoneno en el destilado) ocurren a los valores de presión más bajos. Asimismo, según la literatura (Prausnitz *et al.*, 1988 y 2000; Sandler y Orbey, 1998; Sandler, 2006), para contrastar la validez de los cálculos realizados del equilibrio líquido-vapor, es fundamental realizar la consistencia termodinámica, para esta evaluación ver Tabla 4.29 y Fig. 4.21, donde se aprecia que tiene muy buena aproximación.

Al término del análisis y discusión realizado, se puede considerar que se alcanzaron los objetivos propuestos y resueltas las interrogantes del problema de investigación,

obtención de limoneno, como producto de corte ligero, mediante el fraccionamiento a presión de vacío del aceite esencial crudo de *Citrus sinensis* O., considerado como una mezcla natural multicomponente. Se desarrolló el procedimiento experimental planificado, teniendo en cuenta algunas limitaciones materiales y económicas. Es relevante manifestar, que los resultados indican que los modelos correlacionales y de simulación, utilizados para validar los datos experimentales adquiridos, describen con buena aproximación la fenomenología operacional, de la destilación fraccionada en una columna de destilación por lotes. Asimismo, son halagadores los resultados alcanzados de la composición final de los productos de corte obtenidos, de aceite ligero con alto contenido de limoneno en el tope y del aceite pesado. Representando así, una herramienta útil generadora de conocimientos, para estudiar y analizar conceptualmente el diseño, y el escalado del proceso de purificación de aceites esenciales, de modo que pueda usarse como material de referencia para la evaluación de procesos similares o con fines académicos.

#### **4.3.2 De la extracción del aceite esencial**

Este trabajo preliminar, realizado bajo tres (03) procedimientos experimentales según información de la literatura, es importante porque garantiza disponer de un aceite esencial (AE) de buena calidad, confiable y en cantidad apreciable, necesaria para desarrollar con éxito y alcanzar los objetivos del trabajo de tesis, que consiste en estudiar el fraccionamiento del AE en condiciones de presión de vacío. A continuación, para esta etapa previa de trabajo, de manera concisa se describe los aspectos analíticos y la discusión de resultados:

- La Tabla A.9 muestra resultados de la extracción realizada mediante *equipo Soxhlet*, como puede apreciarse, en cada corrida experimental, es muy poco la cantidad de matriz vegetal utilizada y también muy bajo el volumen de aceite extraído. Considerando valores promedios, para 290 gr de materia prima y 900 mL de etanol 96° como solvente extractor, se obtuvo 9.5 mL de un aceite muy viscoso, con un rendimiento de 2.66 %, en un tiempo operacional mínimo de dos horas. Analizando los resultados, se ratifica que el método sólo es aplicable a nivel de laboratorio, porque a nivel industrial los costos operacionales serían muy onerosos. Además, debe considerarse importantes

desventajas: requiere de periodos de tiempo relativamente largos, elevado consumo de energía, el aceite obtenido está contaminado con otras sustancias (como grasas, ceras y pigmentos, al final podría obtenerse una oleorresina o extracto impuro), también puede contener trazas de los disolventes utilizados que limitan su uso en la industria de los alimentos, la industria cosmética o farmacéutica. También existe un riesgo latente de explosión e incendio, característicos por los solventes orgánicos que se utilizan.

- La Tabla A.10 reporta resultados del proceso convencional *hidroextracción mediante flujo continuo de vapor*. Como puede observarse, considerando los valores promedios, para 1 kg de matriz vegetal y 9 L de agua (transformada en vapor), se obtiene 12.5 mL de aceite esencial, rendimiento de 1.05 %, en un tiempo operacional 90 minutos. El rendimiento es bajo frente a los estándares conocidos, de 2.5-3.0 % en promedio; por tal razón evaluando *in situ* podemos afirmar que el factor influyente es debido a las limitaciones técnicas de diseño del equipo usado.
- Los resultados experimentales de la *hidroextracción con flujo pulsado de vapor*, son reportados en las Tablas A.11-A.12 y Figs. A.13 y A.14. El rendimiento operacional, máximo, alcanzado es 6.96 % (g/g), con una duración del proceso de 18 minutos, lográndose remover más componentes volátiles comparados a los obtenidos por otras tecnologías, ver Tabla 4.5. Asimismo, se tiene un bajo consumo de vapor, y por consiguiente un apreciable ahorro de energía. Por otro lado, al utilizar vapor de agua como único agente extractor elimina el efecto contaminante por la presencia de otras sustancias externas, con mejor calidad de productos que tendrían mejor aceptación en la industria farmacéutica, industria alimentaria, la industria cosmética, etc. Finalmente, es verificable las bondades de esta innovadora tecnología propuesta por Palomino (2016), para ser aplicada en el aislamiento de aceites esenciales, un proceso intensificado que proporciona buena reducción de tiempo y una alta productividad.

---

## CONCLUSIONES

---

1. Se ha implementado, y evaluado, una unidad experimental para fraccionar aceite esencial crudo de cascara de naranja (*Citrus sinensis* O.) en condiciones de vacío, con recursos locales a nivel banco para realizar el estudio respectivo, demostrando que es posible contribuir al desarrollo de tecnología propia para dar valor agregado a productos naturales en el sector agroindustrial y otros.
2. El fraccionamiento al vacío del aceite esencial crudo de *Citrus sinensis* O., produce una fracción ligera y una fracción pesada, con diferentes valores composicionales de los diversos componentes que constituyen dichas fracciones. Los resultados experimentales más relevantes obtenidos son: 90.4% de D-Limoneno (en un aceite ligero de 28 componentes, 94.45% de monoterpenos, fraccionado a 760 mm Hg); 92.93% de D-Limoneno (en aceite ligero de 17 componentes, 99.66% de monoterpenos, fraccionado a 122.4 mm Hg) y 90.90% de Limoneno (en un aceite pesado de 31 componentes, 96.32% de monoterpenos, fraccionado a 122.4 mm Hg). Estos resultados validan abiertamente la hipótesis formulada en este estudio y verifican los objetivos planteados.
3. Se ha desarrollado una correlación polinómica cuadrática, Ec 4.1, para predicción del tiempo aparente que dura la dinámica de la operación de fraccionamiento del aceite esencial (AE), específicamente para el D-Limoneno y los terpenos por ser los componentes abundantes, donde se observa que el contenido composicional aumenta notablemente en el destilado al disminuir la presión en la columna de fraccionamiento; mientras que presentan una disminución en el producto de fondos.

4. Se ha evaluado la velocidad de condensación del aceite ligero con alto contenido de D-Limoneno; para una presión de 122.4 mm Hg se obtuvieron los parámetros cinéticos (sin reflujo:  $\alpha_1 = 0.3978 \text{ s}^{-1}$  y  $\alpha_2 = 3.8236 \text{ mL}^{-1}$ ; con reflujo:  $\alpha_1 = 0.1615 \text{ s}^{-1}$  y  $\alpha_2 = 1.5699 \text{ mL}^{-1}$ ), y la energía de activación aparente (sin reflujo: 27.48 kJoul/mol; con reflujo: 12.65 kJoul/mol).
5. Los valores experimentales, medidos, de los parámetros físico-químicos, en las muestras del aceite esencial de naranja, y de sus productos de corte, contrastados con los datos publicados en la literatura especializada, no presentan diferencias muy marcadas.
6. Es factible predecir el índice de refracción, de los productos de corte, del fraccionamiento como función de la presión y el tiempo de corte, (Ec. 3.9).
7. Se ha verificado que es posible evaluar las condiciones de saturación del aceite esencial de cáscaras de naranja, ver Tabla 4.24. Asimismo, aplicando el método UNIQUAC para simular el equilibrio líquido-vapor del sistema D-Limoneno(1)/agua(2), considerado como mezcla pseudobinaria en la destilación fraccionada del aceite esencial, se predice la existencia de un azeótropo en (0.00118086, 0.00118086), también se ha determinado la consistencia termodinámica de los cálculos realizados ( $A_1 = 0.668 \text{ u}^2$  y  $A_2 = -0.664 \text{ u}^2$ ), que validan los resultados de este estudio.
8. El aceite esencial de cáscara de *Citrus sinensis* O., fue obtenido en una fase preliminar del trabajo experimental, mediante flujo pulsado de vapor, con un rendimiento de 6.96 % (g/g), según análisis GC-MS pudo identificarse plenamente 22 especies químicas de un total de 28, y está compuesta por 98.0% de terpenos, 1.14% de terpenoides y 0.86% de otros compuestos oxigenados. El limoneno es el componente principal y representa el 92.64 %, seguido por 3.3 % de  $\beta$ -mirceno, 0.95% de  $\alpha$ -pineno, 0.74% de  $\beta$ -linalol,  $\beta$ -felandreno con 0.46%, decanal 0.46%, sabineno con 0.36%. Los componentes restantes representan el 1.05 % y el 0.04%, de especies

identificadas y no identificadas. Es verificable que los métodos que utilizan mayor presión de vapor, son los que generan mayor rendimiento de AE.

9. Se ha evaluado la cinética del proceso de obtención del aceite esencial crudo en una unidad intensificada, donde se han calculado los parámetros cinéticos ( $k_1 = 1.4659 \text{ min}^{-1}$  y  $k_2 = 19.334 \text{ g/mL}$ ), la energía de activación aparente (237.38 Kcal/mol) y la entalpía de adsorción aparente (-237.33 Kcal/mol).

---

## RECOMENDACIONES

---

Al término del trabajo de investigación se propone las sugerencias siguientes:

- ✓ Respecto a los productos obtenidos, aceite esencial y sus fracciones de corte, las condiciones de almacenamiento deben ser en ambientes de temperatura apropiada, para evitar su posterior degradación reactiva.
- ✓ Para la operación de la destilación fraccionada, diseñar e implementar un sistema de control más riguroso con instrumentación y equipos apropiados, especialmente una buena bomba de vacío que permita llegar a valores cercanos a 10 mm Hg, según la literatura es el valor de referencia para tener un mejor fraccionamiento.
- ✓ Se recomienda aprovechar esta plataforma tecnológica para proseguir estudios conducentes a un estudio de prefactibilidad que busque dar valor agregado a este recurso, cáscaras de naranja disponible en volúmenes apreciables, que irónicamente es considerado como una carga ambiental.
- ✓ Dado el impacto medioambiental que generan actualmente los diversos productos químicos, y dentro de ellos los insecticidas, es importante reconocer el estado del arte respecto a las diferentes aplicaciones que tiene el Limoneno, como materia prima importante para elaborar diversos productos naturales.
- ✓ Para un estudio posterior, se recomienda investigar que efecto tendría reutilizar el “agua floral” obtenida durante la condensación, en la etapa del aislamiento del aceite esencial de cáscaras de naranja, para evaluar si podría aumentar el rendimiento del proceso.
- ✓ Es necesario incluir como temas de investigación, en las facultades de Ingeniería Química, desarrollar con nuevo enfoque la tecnología de los aceites esenciales que debe abarcar desde la extracción y su posterior purificación, como un aporte para el desarrollo científico y tecnológico del país, aprovechando su biodiversidad.

---

# REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- Abrams D.S., Prausnitz J.M. (1975). **Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems**. AIChE Journal, 21, 116-123.
- Acar Ü., Kesbiç O.S., Yılmaz S., Gültepe N., Türker A. (2015). **Evaluation of the effects of essential oil extracted from sweet orange peel (*Citrus sinensis*) on growth rate of tilapia (*Oreochromis mossambicus*) and possible disease resistance against *Streptococcus iniae***. Aquaculture, Elsevier B.V., 437, 282–286
- Adams A., Demyttenaere J.C.R., De Kimpe N. (2003). **Biotransformation of (R) - (+) - and (S) - (À) -limonene to a alfa-terpineol by *Penicillium digitatum* - investigation of the culture conditions**. Food Chemistry, 80, 525-534.
- Aissou M., Chemat Z., Yara E., Fabiano A.S., y Chemat F. (2016). **Limonene as an agro-chemical building block for the synthesis and extraction of bioactive compounds**. Article in press, C.R. Chimie, 1-13. Available in <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2016.05.018>
- Albadalejo-Meroño, Querubina. (1999). **El Aceite Esencial de limón producido en España. Contribución a su evaluación por Organismos Internacionales**. (Tesis de grado, Tecnología de Alimentos, Nutrición y Bromatología). Universidad de Murcia, España.
- Allaf T., Tomao V., Besombes C., Chemat F. (2013). **Thermal and mechanical intensification of essential oil extraction from orange peel via instant autovaporization**. Chemical Engineering Processing, Elsevier B.V., 72, 24-30.
- Anderson S.E., Khurshid S.S., Meade B.J., Lukomska E., Wells J.R. (2013). **Toxicological analysis of limonene reaction products using an in vitro exposure system**. Toxicology in Vitro, Elsevier Ltd., 27(2), 721-730.
- Anderson T.F., Abrams D.S. and Grens E.A. (1978). **Evaluation of Parameters for Nonlinear Thermodynamic Models**. AIChE Journal, 24, 20-28.
- Arce A., Pobudkowska A., Rodríguez O., Soto A. (2007). **Citrus essential oil terpenless by extraction using 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ionic liquid: Effect of the temperature**. Chem Eng Journal, 133, 213–218.
- Arce A., Soto A. (2008). **Citrus Essential Oils, Extraction and Deterpenation**. Tree and Forestry Science and Biotechnology, 1-9.
- Arroyo O., Germán. (2002). **Producción de enzimas Pectinasas por Actinomycetos en cultivo sumergido utilizando pectina y cáscara de naranja**. (Tesis de Magíster en Biotecnología). Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima-Perú.
- Asif M. (2014). **Brief information related to potential therapeutic tendencies of citrus plants**. International Journal Biological Res., (2) 2: 116-120.
- Atkins P., De Paula J. (2006). **Physical Chemistry**. Eighth Edition; New York-USA: W. H. Freeman and Company.
- Bakkali F., Averbeck S., Averbeck D., Idaomar M. (2008). **Biological effects of essential oils - A review**. Food Chem Toxicol., 46, 446-475.
- Beneti S.C., Rosset E., Corazza M.L., Frizzo C.D., Di Luccio M., Oliveira J.V. (2011). **Fractionation of citronella (*Cymbopogon winterianus*) essential oil and concentrated orange oil phase by batch vacuum distillation**. J Food Eng., Elsevier Ltd., 102, 348-354.
- Berna A., Tárrega A., Blasco M., Subirats S. (2000). **Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of essential oil from orange peel, effect of the height of the bed**. J Supercrit Fluids, 18(3), 227-237.



- Bernardo-Gil M.G., Ribeiro M.A. (1993). **Vapor-Liquid Equilibria of Binary Mixtures of *b*-pinene with Limonene and *p*-cymene at atmospheric pressure**. Fluid Phase Equilibria, 85, 153-160.
- Bicas J.L., Pastore G.M. (2007). **Isolation and Screening of *D*-Limonene – Resistant Microorganisms**. Brazilian Journal of Microbiology, 38, 563-567.
- Bier M.C.J., Medeiros A.B.P., y Soccol C.R. (2016). **Biotransformation of limonene by an endophytic fungus using synthetic and orange residue-based media**. Article in press, Fungal Biology, 1-8. Available in <http://dx.doi.org/10.1016/j.funbio.2016.11.003>
- Bogel-Lukasik E., Bogel-Lukasik R., Kriaa K., Fonseca I., Tarasenko Y., Nunes da Ponte M. (2008). **Limonene hydrogenation in high-pressure CO<sub>2</sub>, Effect of hydrogen pressure**. J Supercrit Fluids, 45(2), 225-230.
- Bonon A.J., Kozlov Y.N., Bahú J.O., Filho R.M., Mandelli D., Shul'pin G.B. (2014). **Limonene epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> promoted by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Kinetic study, experimental design**. J. Catal, Elsevier Inc., 319, 71-86.
- Boukroufa M., Boutekedjiret C., Petigny L., Rakotomanomana N., Chemat F. (2015). **Bio-refinery of orange peels waste: A new concept based on integrated green and solvent free extraction processes using ultrasound and microwave techniques to obtain essential oil, polyphenols and pectin**. Ultrason Sonochem, Elsevier B.V., 24, 72-79.
- Bruzual V., H.Y., Henriquez G., W., Crescente O., Lanza J.G. (2015). **Aceite esencial de *Wedellia calycina* (Asteraceae): composición química, actividad antibacteriana y antifúngica**. Saber, Universidad del Oriente-Venezuela, 27(1):87-93.
- Calabró P.S., Pontoni L., Porqueddu I., Greco R., Pirozzi F., Malpei F. (2016). **Effect of the concentration of essential oil on orange peel waste biomethanization: Preliminary batch results**. Waste Management, Elsevier B.V., 48, 440-447.
- Caovilla M., Caovilla A., Pergher S.B.C., Esmelindro M.C., Fernandes C., Dariva C., et al. (2008). **Catalytic oxidation of limonene,  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene by the complex [FeII(BPMP)Cl( $\mu$ -O)FeIIICl<sub>3</sub>] biomimetic to MMO enzyme**. Catalysis Today, Elsevier B.V., 133-135, 695-698.
- Castelan C.L.H., Bolzan A., Machado R.A.F. (2005). **Separation of *D*-limonene from supercritical CO<sub>2</sub> by means of membranes**. J. Supercrit Fluids, 34, 143-147.
- Ceron S.I., Cardona A.C. (2011). **Integral evaluation process for obtaining pectin and essential oil from orange peel**. Ingeniería y Ciencia, 7(13), 65-86.
- Cerpa-Chávez, Manuel. (2007). **Hidrodestilación de aceites esenciales: Modelado y caracterización**. (Tesis Doctoral). Universidad de Valladolid, España.
- Chemat F., Strube J. (2015). **Green Extraction of Natural Products: Theory and Practice**. Weinheim-Germany: Wiley-VCH. Available from <http://dnb.d-nb.de>
- Chemat S., Aït-Amar H., Lagha A., Esveld D.C. (2005). **Microwave-assisted extraction kinetics of terpenes from caraway seeds**. Chem Eng and Processing, 44, 1320-1326.
- Chemat S., Esveld E.D.C. (2013). **Contribution of microwaves or ultrasonics on carvone and limonene recovery from dill fruits (*Anethum graveolens* L.)**. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 17, 114-119.
- Clará R.A., Gómez-Marigliano A.C., Sólamo H.N. (2009). **Density, Viscosity, and Refractive Index in the Range (283.15 to 353.15) K and Vapor Pressure of  $\alpha$ -Pinene, *d*-Limonene, ( $\pm$ )-Linalool, and Citral Over the Pressure Range 1.0 kPa Atmospheric Pressure**. J. Chem. Eng. Data, 54, 1087-1090. Available in <http://www.researchgate.net/publication/231541538>.
- Clará R.A., Gómez-Marigliano A.C., Campos V.V., Sólamo H.N. (2010). **Density, viscosity, vapour-liquid equilibrium, excess molar enthalpy, and their correlations of the binary system [1-pentanol + *R*-(+)-limonene] over the complete concentration range, at different temperatures**. Fluid Phase Equilibria, 293, 151-156. Available in <http://www.researchgate.net/publication/244343247>.

- Clará R.A., Gómez-Marigliano A.C., Sólamo H.N. (2010). **Physicochemical Properties and Vapor-Liquid Equilibrium Data for Steam-Distilled Lemon Essential Oil**. Latin American Applied Research, 40, 61-66.
- Connors K.A. (1990). **CHEMICAL KINETICS: The study of reaction rates in solution**. New York-USA: VCH Publisher Inc.
- Cook T.D., y, Reichard C.S. (2000). **Métodos cualitativos y cuantitativos en investigación evaluativa**. 4ª. Edición. España: Editorial Morata.
- Danielski L., Brunner G., Schwänke C., Zetzel C., Hense H., Donoso J.P.M. (2008). **Deterpenation of mandarin (*Citrus reticulata*) peel oils by means of countercurrent multistage extraction and adsorption/desorption with supercritical CO<sub>2</sub>**. J. of Supercritical Fluids, 44, 315-324.
- Danon B., van der Gryp P., Schwarz C.E., Görgens J.F. (2015). **A review of dipentene (d-limonene) production from waste tire pyrolysis**. Article in press, J. Analytical and Appl. Pyrol, Elsevier B.V., 112, 1–13. Available from <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.025>.
- Dariva P.L., Dupont J., de Souza R.F., Bernardo-Gusmão K. (2008). **Catalytic asymmetric epoxidation of limonene using manganese Schiff-base complexes immobilized in ionic liquids**. Catalysis Communications, 9, 135-139.
- Dash M.R., Rajakumar B. (2014). **Reaction kinetics of Cl atoms with limonene: An experimental and theoretical study**. Atmospheric Environment, Elsevier Ltd, 99, 183-195.
- De Almeida A.A.C., Pereira C.J., De Carvalho R.B.F., Pergentino S.D., Mendes F.R. (2012). **Evaluation of acute toxicity of a natural compound (+)-limonene epoxide and its anxiolytic-like action**. Brain Research, Elsevier B.V., 1448, 56-62.
- De Mingo M., Fernandez O., Toledano A. (1942). **Estudio químico-analítico del aceite de semillas de naranja**. Anales del Jardín Botánico de Madrid, Universidad Central, 1-22.
- De Pasquale F., Siragusa M., Abbate L., Tusa N., De Pasquale C., Alonzo G. (2006). **Characterization of five sour orange clones through molecular markers and leaf essential oils analysis**. Scientia Horticulturae, Elsevier B.V., 109, 54-59.
- Esquivel F.A., Vargas P. (2007). **Uso de aceites esenciales extraídos por medio de fluidos supercríticos para la elaboración de alimentos funcionales**. Tecnología en Marcha, 20(4), 41–50.
- Evageliou V., Saliari D. (2017). **Limonene encapsulation in freeze dried gellan systems**. Food Chemistry, 223, 72-75. Available in <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.12.030>
- Fan H., Wu Q., Simon J.E., Lou S.N., Ho C.T. (2015). **Authenticity analysis of citrus essential oils by HPLC-UV-MS on oxygenated heterocyclic components**. Journal of Food and Drug Analysis, 23, 30-39.
- Ferhat M.A., Meklati B.Y., Smadja J., Chemat F. (2006). **An improved microwave Clevenger apparatus for distillation of essential oils from orange peel**. Journal of Chromatography A, 1112, 121-126.
- Ferrarini S.R., Oliveira D.M., da Rosa R.G., Rolim V., Eifler-Lima V.L., von Poser G., et al. (2008). **Acaricidal activity of limonene, limonene oxide and  $\beta$ -amino alcohol derivatives on *Rhipicephalus (Boophilus) microplus***. Veterinary Parasitology, 157, 149-153.
- Ferré Joan. (2004). **El diseño factorial completo 2<sup>k</sup>**. Técnicas de Laboratorio. Universidad Rovira I Virgili - Departamento de Química Analítica y Química Orgánica; 292: 430-434. Disponible en [www.quimica.urv.cat/quimio/general/doecast.pdf](http://www.quimica.urv.cat/quimio/general/doecast.pdf). Accesado en agosto 2015.
- Filly A., Fabiano T.A.S, Fernandez X., Chemat F. (2015). **Alternative solvents for extraction of food aromas. Experimental and COSMO-RS study**. Article in press, LWT-Food Science and Technology, 61, 33-40. Available from <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt>.
- Fonseca J., Simoes P.C., Nunes da Ponte M. (2003). **An apparatus for high-pressure VLE measurements using a static mixer. Results for (CO<sub>2</sub>+limonene+citral) and (CO<sub>2</sub>+limonene+linalool)**. Journal of Supercritical Fluids, 25, 7-17.

- Franco V.A., Ramirez C.N., Palou E., Lopez M.A. (2016). **Estimation of mass transfer coefficients of the extraction process of essential oil from orange peel using microwave assisted extraction.** Journal of Food Engineering, 170, 136-143.
- Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M. (1975). **Group Contribution Estimation of Activity Coefficients in Non-ideal Liquid Mixtures.** AIChE Journal 21(6), 1086-1094.
- Garau MC, Simal S, Femenia A, Rosselló C. (2006). **Drying of orange skin, drying kinetics modelling and functional properties.** Journal of Food Engineering, 75, 288-295.
- García-Ochoa F., Romero A., Santos V.E., Rodríguez C. (1993). **Studies of the use of the differential method in the determination of kinetic models for complex reaction.** Disponible en [https://www.researchgate.net/publication/236526795\\_Studies\\_of\\_the\\_use\\_of\\_the\\_differential\\_method\\_in\\_the\\_determination\\_of\\_kinetic\\_models\\_for\\_complex\\_reactions](https://www.researchgate.net/publication/236526795_Studies_of_the_use_of_the_differential_method_in_the_determination_of_kinetic_models_for_complex_reactions).
- Geankoplis C. (2006). **Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias.** 4º edición. México: Editora Continental.
- Giarratana F., Muscolino D., Beninati C., Graziella Ziino G., Alessandro Giuffrida A., y Panebianco A. (2016). **Activity of R(+) limonene on the maximum growth rate of fish spoilage organisms and related effects on shelf-life prolongation of fresh gilthead sea bream fillets. International.** Journal of Food Microbiology, 237, 109-113.
- Gironi F., Maschietti M. (2010). **High-pressure gas-liquid equilibrium measurements by means of a double-chamber recirculation apparatus: Data on the system carbon dioxide-limonene at 50 and 70 °C.** Journal of Supercritical Fluids, Elsevier B.V., 55, 49-55.
- Gironi F., Maschietti M. (2012). **Phase equilibrium of the system supercritical carbon dioxide-lemon essential oil: New experimental data and thermodynamic modelling.** Journal of Supercritical Fluids, Elsevier B.V., 70, 8-16.
- Gmehling J., Rasmussen P., Fredenslund A. (1982). **Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution: Revision and extension 2.** IEC Process Res. Dev., 21, 118-127.
- Golmakani M.T., Mendiola J.A., Rezaei K., Ibáñez E. (2014). **Pressurized limonene as an alternative bio-solvent for the extraction of lipids from marine microorganisms.** Journal of Supercritical Fluids, Elsevier B.V., 92, 1-7.
- Goncalves D., Teschke M.E.E., Koshima C.C., Goncalves C.B., Oliveira A.L., Rodrigues C.E.C. (2015). **Fractionation of orange essential oil using liquid-liquid extraction: Equilibrium data for model and real systems at 298.2 K.** Fluids Phase Equilibria, Elsevier, 399, 87-97.
- González V., A. (2004). **Obtención de aceites esenciales y extractos etanólicos de plantas del amazonas.** (Tesis de grado, Ingeniería Química). Univ. Nac. Colombia, sede Manizales.
- Graebin C.S., Eifler L.V.L., da Rosa R.G. (2008). **One-pot synthesis of secondary and tertiary amines from R(+)-limonene by tandem hydroformylation/reductive amination (hydroaminomethylation).** Catalysis Communications, 9, 1066-1070.
- Gramajo D.M.B., Cases A.M., Sólamo H.N. (2008). **(Liquid + liquid) equilibria of (water + linalool + limonene) ternary system at T = (298.15, 308.15, and 318.15) K.** J. Chem. Thermodynamics, 4, 1575-1579.
- Guala M., Pérez G., Barducco L., Marsó A., Elder H. (2012). **Obtención de fracciones enriquecidas durante la extracción de aceites esenciales crudos.** Avances en Ciencias e Ingeniería, 3(1): 151-157.
- Guenther Ernest. (1948). **The Essentials Oils. Volume One: HISTORY-ORIGINS IN PLANTS PRODUCTION-ANALYSIS.** New York-USA: D. Van Nostrand Company, Inc. Available from <https://archive.org/details/essentialoilsvol030201mbp>.
- Guenther Ernest, Althausen D. (1949). **The Essentials Oils. Volume Two: THE CONSTITUENTS OF ESSENTIAL OIL.** New York-USA: D. Van Nostrand Company, Inc. Available from <https://archive.org/details/essentialoilsvol030201mbp>
- Gupte P.G., Daubert T.E. (1986). **Prediction of Low-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Non-Hydrocarbon - Containing Systems - ASOG or UNIFAC.** IEC Process Res. Dev., 25, 481-456.

- Gutiérrez C., Rodríguez J.F., Gracia I., de Lucas A., García M.T. (2013). **High-pressure phase equilibria of Polystyrene dissolutions in Limonene in presence of CO<sub>2</sub>**. Journal of Supercritical Fluids, Elsevier B.V., 84, 211-220.
- Hebeish A., Fouda M.M.G., Hamdy I.A., EL-Sawy S.M., Abdel-Mohdy F.A. (2008). **Preparation of durable insect repellent cotton fabric, Limonene as insecticide**. Carbohydrate Polymers, 74, 268-273.
- Hernández M.V., Montes M.M.A., Elizalde G.M.P. (2009). **Study of the thermal degradation of citrus seeds**. Biomass and Bioenergy, Elsevier BV, 33, 1295-1299.
- Hernández-Sampieri R., Fernández C. C., Baptista L. María. (2014). **Metodología de la Investigación**. 6ª edición. México: McGraw-Hill Interamericana Editores S.A.
- Himmelblau David. (1997). **Principios y Cálculos Básicos de la Ingeniería Química**. 2ª edición española. México: Prentice Hall Hispanoamericana S.A.
- Holland Charles. (1988). **Fundamentos de Destilación de Mezclas Multicomponentes**. México: Editorial LIMUSA.
- <http://apuntescientificos.org/vanthaloff-qfi.html>. Accesado el 12 noviembre 2016.
- [http://es.wikipedia.org/wiki/Aceite\\_de\\_naranja](http://es.wikipedia.org/wiki/Aceite_de_naranja). Accesado el 06 febrero 2016.
- [http://es.wikipedia.org/wiki/Aceite\\_esencial](http://es.wikipedia.org/wiki/Aceite_esencial). Accesado el 06 febrero 2016.
- [http://es.wikipedia.org/wiki/Citrus\\_x\\_sinensis](http://es.wikipedia.org/wiki/Citrus_x_sinensis). Accesado el 21 abril 2016.
- [https://es.wikipedia.org/wiki/Ecuación\\_de\\_Arrhenius](https://es.wikipedia.org/wiki/Ecuación_de_Arrhenius). Accesado el 12 noviembre 2016.
- [https://es.wikipedia.org/wiki/Ecuación\\_de\\_Langmuir](https://es.wikipedia.org/wiki/Ecuación_de_Langmuir). Accesado el 12 noviembre 2016.
- [https://es.wikipedia.org/wiki/Ecuación\\_de\\_van't\\_Hoff](https://es.wikipedia.org/wiki/Ecuación_de_van't_Hoff). Accesado el 12 noviembre 2016.
- [https://es.wikipedia.org/wiki/Extractor\\_Soxhlet](https://es.wikipedia.org/wiki/Extractor_Soxhlet). Accesado el 30 marzo 2016.
- <http://es.wikipedia.org/wiki/Limoneno>. Accesado el 18 agosto 2016.
- <http://es.wikipedia.org/wiki/Naranja>. Accesado el 25 abril 2016.
- <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C138863&Units=SI>. Accesado el 12 noviembre 2016.
- <http://www.agrodataperu.com/2017/01/naranjas-peru-exportacion-2016-diciembre.html>. Accesado el 19 abril 2017.
- [http://www.agronegocios.es/digital/files/planstar/Sanfeliu\\_pstar\\_citricos\\_valencia.pdf](http://www.agronegocios.es/digital/files/planstar/Sanfeliu_pstar_citricos_valencia.pdf). accesado el 19 abril 2017.
- <http://www.CitrusBr.com/revista/novembro2016.pdf>. Accesado el 12 noviembre 2016.
- <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. Accesado en 19 abril 2017.
- <http://www.floridachemical.com>. Accesado el 12 noviembre 2016.
- <http://www.horticulturaefectiva.net/2013/08/naranja-taxonomia-morfologia.html>. Accesado el 18 agosto 2016.
- <http://www.infoagro.com/citricos/naranja.htm>. Accesado el 06 febrero 2016.
- <http://www.proyectosperuanos.com/naranjas.html>. Accesado el 27 enero 2016
- [http://www.vrinvestigacion.unmsm.edu.pe/PROYECTOS\\_GANADORES\\_DEL\\_CONCURSO\\_DE PROYECTOS EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN TECNOLÓGICA CONCYTEC 2002-2003/CSI-Boletín 50](http://www.vrinvestigacion.unmsm.edu.pe/PROYECTOS_GANADORES_DEL_CONCURSO_DE_PROYECTOS_EN_CIENCIA_Y_TECNOLOGÍA_E_INNOVACIÓN_TECNOLÓGICA_CONCYTEC_2002-2003/CSI-Boletín_50). Accesado el 21 de abril 2016
- Hurtado-Dianderas S.E., y, Rivera L. F. (2006). **El requerimiento del marco Epistemológico en las tesis de post grado**. Rev. de Investigación de la Facultad de Ciencias Administrativas UNMSM, Lima-Perú, 9(17), 103-105.
- INEI. (2017). **PERÚ: Principales Indicadores Departamentales 2009-2016**. Lima-Perú. Disponible en <https://www.inei.gob.pe/biblioteca-virtual/publicaciones-digitales/>
- Instituto de Investigación de Recursos Biológicos "Alexander Von Humboldt". (2003). **Biocomercio Sostenible: Estudio del mercado colombiano de aceites esenciales**. Bogotá-Colombia, 85 p.

- International Standar ISO 3140. (2011). **Oil of sweet Orange (*Citrus sinensis* Osbeck), obtained by physical extraction of the peel**. 4th edition, Switzerland. Reference number ISO 3140:2011. Available in [www.iso.org](http://www.iso.org)
- IUPAC. (2014). **Compendium of Chemical Terminology**. doi:10.1351/goldbook. A00102
- Jeannot V., Chahboun J., Russell D., Baret P. (2005). **Quantification and determination of chemical composition of the essential oil extracted from natural orange blossom water (*Citrus aurantium* L. ssp. *aurantium*)**. The International Journal of Aromatherapy, 15, 94-97.
- Jimenez-Escobedo, Manuel J. (2011). **LABORATORIO DE OPERACIONES UNITARIAS: manual de experimentos**. Facultad de Ingeniería Química y Metalúrgica-UNJFSC.
- Juárez J.R., Castro A.J., Jáuregui J.F., Lizano J.V., Carhuapoma M., Choquesillo F.F., et al. (2010). **Composición Química, Actividad Antibacteriana del Aceite Esencial de *Citrus sinensis* L. (naranja dulce) y Formulación de una forma farmacéutica**. Ciencia e Investigación, Facultad de Farmacia y Bioquímica-UNMSM, 13(1), 9-13. ISSN 1609-9044.
- Kamitsou M., Panagiotou G.D., Triantafyllidis K.S., Bourikas K., Lycourghiotis A., Kordulis C. (2014). **Transformation of *a*-limonene into *p*-cymene over oxide catalysts: A green chemistry approach**. Applied Catalysis A: General, Elsevier B.V., 474, 224-229.
- Kerlinger Fred (1986). **Investigación de Comportamientos**. México: Ed. Mc Graw-Hill.
- Kim S.I., Lee D.W. (2014). **Toxicity of basil and orange essential oils and their components against two coleopteran stored products insect pests**. Journal of Asia-Pacific Entomology, Elsevier BV. 17, 13-17.
- Kiyota H., Okuda Y., Ito M., Yokots H.Y., Ikeuchi M. (2014). **Engineering of cyanobacteria for the photosynthetic production of limonene from CO<sub>2</sub>**. Journal of Biotechnology, Elsevier B.V., 185, 1-7. Available from <http://dx.doi.org/10.1016/j.jbiotec.2014.05.025>
- Kondo M., Akgun N., Goto M., Kodama A., Hirose T. (2002). **Semi-batch operation and countercurrent extraction by supercritical CO<sub>2</sub> for the fractionation of lemon oil**. Journal of Supercritical Fluids, Elsevier BV, 23(1), 21-27.
- Kuhn Thomas Samuel. (1962). **The Structure of Scientific Revolutions**. Available in [https://es.wikipedia.org/wiki/Thomas\\_Kuhn](https://es.wikipedia.org/wiki/Thomas_Kuhn). Accesado el 12 febrero del 2016.
- Langa E., Palavra A.M.F., Nieto C.C.A., Mainar A.M. (2012). ***P*,  $\rho$  and *T* measurements of the (limonene +  $\beta$ -pinene) mixtures**. J. Chem Thermodynamics, Elsevier Ltd, 48, 175-180.
- Larsen B.L., Rasmussen P., Fredenslund A. (1987). **A Modified UNIFAC Group Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing**, IEC Process Res. Dev., 26, 2274-2286.
- Labarca M. (2005). **La Filosofía de la Química en la Filosofía de la Ciencia Contemporánea**. Universidad Nacional de Quilmes. Disponible en [www.redalyc.org/pdf/907/90702105.pdf](http://www.redalyc.org/pdf/907/90702105.pdf). Accesado el 10.05.2018.
- Li H., Tamura K. (2008). **Ternary liquid-liquid equilibria for (water + terpene + 1-propanol or 1-butanol) systems at the temperature 298.15 K**. Fluid Phase Equilibria, Elsevier BV., 263, 223-230.
- Lipsa D., Levab P., Barrero M.J., Mehmet Coelhoana M. (2016). **Inflammatory effects induced by selected limonene oxidation products, 4-OPA, IPOH, 4-AMCH in human bronchial (16HBE14o-) and alveolar (A549) epithelial cell lines**. Toxicology Letters 262, 70-79.
- Liu Y., Heying E., Tanumihardjo S.A. (2012). **History, Global Distribution and Nutritional Importance of Citrus Fruits**. Comprehensive Review in Food Science Food Safety, 11(6), 530-545.
- Lohrasbi M., Pourbafrani M., Niklasson C., Taherzadeh M.J. (2010). **Process design and economic analysis of a citrus waste biorefinery with biofuels and limonene as products**. Bioresource Technology, Elsevier Ltd, 10, 7382-7388. doi:10.1016/j.biortech.2010.04.078
- Lombira-Echevarría, J. (1994). **Simulación de Procesos de Destilación**. Lima-Perú, Curso de Post Grado, UNMSM-FQIQ.

- Look Olga. (1994). *Investigación Fitoquímica: Métodos en el estudio de productos naturales*. 2º edición. Lima-Perú: Fondo Editorial PUCP.
- Lopresto C.G., Petrillo F, Casazza AA, Aliakbarian B, Perego P, Calabró V. (2014). **A non-conventional method to extract D-limonene from waste lemon peels and comparison with traditional Soxhlet extraction**. Separation and Purification Technology, 137, 13-20.
- Lue Leo. (2009). *Chemical Thermodynamics*. London-UK: Ventus Publishing ApS.
- Luna-Berbesi H.A. (2007). *Obtención, Caracterización y Estudio de la Desterpenación del Aceite Esencial de Naranja (Citrus Sinensis)*. (Tesis de grado para optar Título Profesional). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga-Colombia.
- Lutze, P.; Gani, R.; Woodley, J. (2010). **Process intensification: A perspective on process synthesis**. Chem. Eng. Process; 49: 547-558.
- Marino D., Gallegos N.G., Bengoa J.F., Alvarez A.M, Cagnoli M.V., Casuscelli S.G., et al. (2008). **Ti-MCM-41 catalysts prepared by post-synthesis methods Limonene epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. Catalysis Today, Elsevier BV, 133-135, 632-638. doi:10.1016/j.cattod.2007.12.111
- Marostica J.M.R., Rocha S.T.A.A., Franchi G.C, Nowill A., Pastore G.M., Hyslop S. (2009). **Antioxidant potential of aroma compounds obtained by limonene biotransformation of orange essential oil**. Food Chemistry, Elsevier Ltd., 8-12.
- Martín-Luengo M.A., Yates M., Martínez D.M.J., Casal B., Iglesias M., Esteban M., et al. (2008). **Synthesis of p-cymene from limonene, a renewable feedstock**. Applied Catalysis B, Environ, 81, 218-224.
- Martín M.A., Siles J.A., Chica A.F., Martín A. (2010). **Biomethanization of orange peel waste**. Bioresource Technology, Elsevier BV, 101, 8993-8999.
- Martínez M., Alejandro. (2003). *Aceites esenciales*. Universidad de Antioquia- Facultad de Química Farmacéutica; 1-34.
- Martins P., Sbaite P., Benites C., Maciel M. (2011). **Thermal characterization of orange, lemongrass, and basil essential oils**. Chem Eng Transactions, AIDIC, 24, 463-468.
- Martins S.R., Kawai M.S., Chacon D.A. (2007). **Estudo da degradação do D-Limoneno por fermentação em fase líquida**. VI SINAIFERM 2007 - XVI Simposio Nacional de Bioprocessos. PFE0533-UNICAMP/FEB-BARRETOS. Available from <http://www.sinaiferm2007.ufpr.br/trabalhos/posters.html>
- Maté J., Periago P.M., Palop A. (2016). **When nanoemulsified, D-Limonene reduces Listerias monocytogenes heat resistance about one hundred times**. Food Control, (59), 824-828.
- Maté J., Periago PM., Chumillas MR., Coralin Grullon C., Huertas JP., Palop A. (2017). **Fat and fibre interfere with the dramatic effect that nanoemulsified D-limonene has on the heat resistance of Listeria monocytogenes**. Food Microbiology, 62, 270-274.
- Matura M., Goossens A., Bordalo O., Garcia B.B., Magnusson K., Wrangsjo K., Karlberg A.T. (2002). **Oxidized citrus oil (R-limonene): A frequent skin sensitizer in Europe**. Journal American Academy Dermatology, 47(5), 709-714.
- Miller J.A., Hakim I.A., Thomson C., Thompson P., Chow H.S. (2008). **Determination of d - limonene in adipose tissue by gas chromatography-mass spectrometry**. Journal of Chromatography, Elsevir BV, 870, 68-73. doi:10.1016/j.jchromb.2008.06.002
- MINAGRI. (2014). *SIEA: Sistema Integrado de Estadística Agraria*. Estadística mensual: enero 2014. Lima-Perú.
- Mira B., Blasco M., Subirats S. (1996). **Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Essential oil from Orange Peel**. The Journal of Supercritical Fluids, 9, 238-243.
- Mira B., Blasco M., Berna A., Subirats S. (1999). **Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of essential oil from orange peel. Effect of operation conditions on the extract composition**. Journal of Supercritical Fluids, 14, 95-104.
- Mirata M.A., Heerd D., Schrader J. (2009). **Integrated bioprocess for the oxidation of limonene to perillic acid with Pseudomonas putida DSM 12264**. Process Biochem, 44(7), 764-771.

- Mirmajidi H.A., Abbasi S. (2015). **Nano-emulsification of orange peel essential oil using sonication and native gums**. Food Hydrocolloids, 44, 40-48
- Młodzik J., Wróblewska A., Makuch E., Wróbel R.J., Michalkiewicz B. (2016). **Fe/EuroPh catalysts for limonene oxidation to 1,2-epoxylimonene, its diol, carveol, carvone and perillyl alcohol**. Catalysis Today, 268, 111-120.
- Montironi I.D., Cariddi L.N., Reinoso E.B. (2016). **Evaluation of the antimicrobial efficacy of *Minthostachys verticillata* essential oil and limonene against *Streptococcus uberis* strains isolated from bovine mastitis**. Rev Argent Microbiol., 48(3), 210-216.
- Moussaid M., Lacroix M., Nketsia T.J., Boubekri C. (2000). **Effects of irradiation in combination with waxing on the essential oils in orange peel**. Radiations Physics and Chemistry, 57, 269-271.
- Nadais M.H., Bernardo-Gil M.G. (1993). **Vapour-Liquid Equilibria of  $\alpha$ -pinene + Limonene at reduced pressures**. Fluid Phase Equilibria, Elsevier BV, 91, 321-330.
- Negro V., Mancini G., Ruggeri B., Fino D. (2016). **Citrus waste as feedstock for bio-based products recovery, Review on limonene case study and energy valorization**. Bioresource Technology, 214, 806-815.
- NIST. (2016). **National Institute of Standards and Technology**. Available in <http://webbook.nist.gov>
- Nwobi B.E., Ofoegbu O., Adesina O.B. (2006). **Extraction and Qualitative Assessment of African Sweet Orange Seed Oil**. African J. of Food Agriculture Nutrition and Develop. 6(2), 1-11.
- Oliveira C.M., Koshima C.C., Capellini M.C., Carvalho F.H., Aracava K.K., Gonçalves C.B., et al. (2013). **Liquid-liquid equilibrium data for the system limonene + carvona + ethanol + water at 298.2K**. Fluid Phase Equilibria, Elsevier B.V, 360, 233-238.
- Ourrad H., Thevenet F., Gaudion V., Riffault V. (2015). **Limonene photocatalytic oxidation at ppb levels, Assessment of gas phase reaction intermediates and secondary organic aerosol heterogeneous formation**. Applied Catalysis B, Environmental, Elsevier BV, 168-169, 183-194. Available from <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.048>
- Pakdel H., Magdalena P.D., Roy C. (2001). **Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 57, 91-107.
- Palomino-Infante, A.; Cerpa-Chávez, M. (1999). **Modelamiento de la Hidroextracción de aceites esenciales**. Callao-Perú, Memorias de la VI Reunión del Programa Nacional de Fenómenos de Transferencia, (UNAC, octubre).
- Palomino-Infante, A. (2001). **Innovación Tecnológica en la Hidroextracción de Aceites Esenciales**. (Proyecto ganador concurso CONCYTEC 2001-2002, Informe Técnico Proyecto 79-CONCYTEC, pp. 55). Lima-Perú.
- Palomino-Infante, A. (2002a). **Diseño y construcción modular de un equipo de extracción supercrítica de aceites esenciales**. (Proyecto ganador concurso CONCYTEC 2002-2003, Reporte N° 09-2002-CONCYTEC), Lima-Perú.
- Palomino-Infante, A. (2002b). **Modelado Matemático de la Extracción Supercrítica de Aceites Esenciales**. San Juan-Puerto Rico, Memorias del IX Congreso Latinoamericano de Transferencia de Calor y Masa.
- Palomino-Infante, A. (2005). **Comparativo de Hidroextracción versus Extracción Supercrítica de Aceites Esenciales**. (Proyecto de Investigación FQIQ-UNMSM). Lima-Perú.
- Palomino-Infante, A. (2007). **Swing de Presión en la Hidrodestilación de Budleja Globossa (mático)**. Lima-Perú, XXIII Congreso Peruano de Química, Sociedad Química del Perú, (UNMSM, marzo 25-28).
- Palomino-Infante A., Gómez H., Parientes D. (2010). **Dynamic of fast pulsed steam**. Cusco-Perú, II Congreso de Matemáticas Aplicadas y Computacionales (UNSAAC, Agosto 15-20).
- Palomino-Infante, A. (2012). **Modelling the dynamics of the pulsed isolation of essential oils**. Trujillo-Perú, IX Americas Conference on Differential Equations (Enero 9-14).

- Palomino-Infante, A. (2014). **Evapotranspiration in pulsed isolation of essential oil**. Cartagena de Indias-Colombia, XXVII Congreso Interamericano y Colombiano de Ingeniería Química (octubre 6-8).
- Palomino-Infante, A. (2016). **Aislamiento de aceites esenciales con flujo pulsante de vapor**. (Tesis Doctoral). Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima-Perú.
- Parry E.J. (1922). **The Chemistry of Essential Oils and Artificial Perfumes. Volumen Two: THE ESSENTIAL OIL AND ITS ODOUR**. 4th ed. New York-USA: The MacMillan Company.
- Peredo-Luna H.A., Palou-García E., López-Malo A. (2009). **Aceites esenciales: métodos de extracción**. Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos, 3(1), 24-32.
- Pérez-Mosqueda L.M., Trujillo-Cayado L.A., Carrillo F., Ramírez P., Muñoz J. (2015). **Formulation and optimization by experimental design of eco-friendly emulsions based on d-limonene**. Colloids and Surfaces B: Bio-interfaces, 128, 127-131.
- Po-Hsien L., Wen-Chien L. (2015). **Effects of storage conditions on the physical stability of D-limonene nanoemulsion**. Food Hydrocolloids, Elsevier Ltd, 53, 218-224.
- Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. (2004). **The Properties of Gases and Liquids**. 5<sup>th</sup> edition. N.Y.-USA: Mc Graw Hill Company.
- Porel A., Sanyal Y., Kundu A. (2014). **Simultaneous HPLC Determination of 22 Components of Essential Oils: Method Robustness with Experimental Design**. Indian Journal of Pharmaceutical Sciences, 19-30.
- Pourbafrani M., Forgács G., Sárvári H.I., Niklasson C., Taherzadeh M.J. (2010). **Production of biofuels, limonene and pectin from citrus wastes**. Bioresource Technology, Elsevier Ltd, 101(11), 4246-4250. Available from <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.077>
- Prausnitz J. M., Lichtenthaler R., Gomes de Azevedo E. (2000). **Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases**. 3<sup>o</sup> edición. España: Editorial Prentice Hall.
- Prausnitz J.M., Anderson T.F., Grens E.A., Eckert C.A., Hsieh R., O'Connell J.P. (1980). **Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria**. N.J.-USA: Prentice Hall International.
- PubChem. (2016). **DATABASE CHEMISTRY OPEN**. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound>.
- Purwanti N., Ichikawa S., Neves M.A., Uemura K., Mitsutoshi N.M., Isao K.I. (2016). **b-lactoglobulin as food grade surfactant for clove oil-in-water and limonene-in-water emulsion droplets produced by microchannel emulsification**. Food Hydrocolloids, 60, 98-108.
- Quek A., Balasubramanian R. (2013). **Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals - A review**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Elsevier BV, 101, 1-16.
- Raeissi S., Peters C.J. (2002). **Phase behaviour of the binary system ethane+limonene**. The Journal of Supercritical Fluids, 22, 93-102.
- Raeissi S., Peters C.J. (2005a). **Liquid-vapor and liquid-liquid-vapor equilibria in the ternary system ethane + limonene + linalool**. The Journal of Supercritical Fluids, 33, 201-208.
- Raeissi S., Peters C.J. (2005b). **Experimental determination of high-pressure phase equilibria of the ternary system carbon dioxide + limonene + linalool**. The Journal of Supercritical Fluids, 35, 10-17.
- Raeissi S., Diaz S., Espinosa S., Peters C.J., Brignole E.A. (2008). **Ethane as an alternative solvent for supercritical extraction of orange peel oils**. The Journal of Supercritical Fluids, 45, 306-313.
- Reátegui-Díaz L., Palomino A. (asesor). (2005). **Hidroextracción y fraccionamiento del aceite esencial de cáscara de naranja**. (Tesis de grado, Título Profesional en Ingeniería Química). Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima-Perú.
- Reda Zahi M., El Hattab M., Liang H., Yuan Q. (2017). **Enhancing the antimicrobial activity of D-limonene nanoemulsion with the inclusion of e-polylysine**. Food Chemistry, 221, 18-23.
- Renon H., Prausnitz J.M. (1968). **Local composition in Thermodynamics Excess Function for Liquid Mixtures**. AIChE Journal, 14, 135-144.



- Reverchon E. (1997a). **Supercritical desorption of limonene and linalool from silica gel, experiments and modelling.** Chemical Engineering Science, 52(6), 1019-1027.
- Reverchon E. (1997b). **Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products.** Journal of Supercritical Fluids, Elsevier BV, 10, 1-37.
- Reverchon E., Lamberti G., Subra P. (1998). **Modelling and simulation of the supercritical adsorption of complex terpene mixtures.** Chem Engineering Science, 53(20), 3537-3544.
- Reverchon E., Della-Porta G., Lamberti G. (1999). **Modelling of orange flower concrete fractionation by supercritical CO<sub>2</sub>.** Journal of Supercritical Fluids, Elsevier BV, 14, 115-121.
- Revuelta L.D., Mosquera L.D., Cuba M.F. (2008). **Ensiling potential of orange fruit wastes (Citrus sinensis).** Revista Ciencias Técnicas Agropecuarias, 17(2), 41-45.
- Rezzadori K., Benedetti S., Amante E.R. (2012). **Proposals for the residues recovery, Orange waste as raw material for new products.** Food and Bioproducts Processing, Institution of Chemical Engineers, 90, 606-614.
- Rezzoug S.A., Louka N. (2009). **Thermomechanical process intensification for oil extraction from orange peels.** Innovative Food Science Emerging Technologies, Elsevier, 10, 530-536.
- Rivera C.J., Crandall P.G., O'Bryan C.A., Ricke S.C. (2015). **Essential Oils as antimicrobials in food systems – A review.** Food Control, Elsevier Ltd, 54, 111-119.
- Rodríguez A., Peris J.E., Redondo A., Shimada T., Peña L. (2016). **Principal component analysis (PCA) of volatile terpene compounds dataset emitted by genetically modified sweet orange fruits and juices in which a D-limonene synthase was either up- or down-regulated vs. empty vector controls.** Data in Brief, 9, 355-361.
- Rodríguez A., Peris J.E., Redondo A., Shimada T., Costell E., Carbonell I., Rojas C., Peña L. (2017). **Impact of D-limonene synthase up- or down-regulation on sweet orange fruit and juice odor perception.** Food Chemistry, 217, 139-150.
- Romero M.D., Díez E., Díaz I. (2010). **Feasibility of 1, 3-butanediol as solvent for limonene and linalool separation.** Chemical Engineering and Processing, 49, 1183-1187.
- Romero P., Romero C., Rojas K. (2013). **La Filosofía de la Ingeniería en el contexto de la Formación del Ingeniero.** Revista Ingeniería-UAN; (4), 7: 5-13. ISSN on line: 2346-1446.
- Ruiz B., Flotats X. (2016). **Effect of limonene on batch anaerobic digestion of citrus peel waste.** Biochemical Engineering Journal, 109, 9-18.
- Ruiz-Garay M., Saavedra-Rotta J.J. (2007). **Determinación de los parámetros óptimos de funcionamiento para un equipo de extracción sólido-líquido en la extracción de aceite esencial de naranja, usando un sistema cáscara de naranja-alcohol etílico.** (Tesis Ingeniero Químico). Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima- Perú.
- Růžička K., Fulem M., Růžička V. (2008). **Vapor Pressure of Organic Compounds, Measurement and Correlation.** www.vscht.cz/fch/Kvetoslav/ICTP\_VaporPressureGroup.pdf
- Saloua F., Imed E.N., Hedi Z. (2008). **Chemical composition and profile characteristics of Osage orange Maclura pomifera (Rafin.) Schneider seed and seed oil.** Industrial crops and products, 9, 1-8.
- Sanchez V.Y., Perez E., Cabañas A., Urieta J.S., Renuncio J.A.R., Pando C. (2006). **Excess molar enthalpies for mixtures of supercritical carbón dioxide and limonene.** Fluid Phase Equilibria, Elsevier BV, 246, 153-157. doi:10.1016/j.fluid.2006.05.027
- Sandler I., S., Orbey H. (1998). **Modeling Vapor-Liquid Equilibria, Cubic Equations of State and their Mixing Rules.** USA: Cambridge University Press.
- Sandler I., S. (2006). **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics.** 4ed. N.J.-USA: Jhon Wiley & Sons Inc.
- Santa A.M, Vergara G.J., Palacio S.L., Echavarría I.A. (2008). **Limonene epoxidation by molecular sieves zincophosphates and zincochromates.** Catalysis Today, 133-135, 80-86.
- Schelz Z., Molnar J., Hohmann J. (2006). **Antimicrobial and antiplasmid activities of essential oils.** Fitoterapia, Elsevier BV, 77, 279-285. doi: 10.1016/j.fitote.2006.03.013

- Schmitz O.R., do Nascimento S.M.M., Laranjeira C.L.P., Piacsek B.C. (2015). **Extraction of aroma compounds of fruit juices by air stripping using a bubble column operating with antifoam and its effect on juice properties.** Journal of Food Engineering, Elsevier Ltd., 159, 1-8.
- Shao P., Maa H., Qiu Q., Jing W. (2016). **Physical stability of R-(+)-Limonene emulsions stabilized by *Ulva fasciata* algae polysaccharide.** International Journal of Biological Macromolecules, 92: 926-934.
- Smith J.M., Van Ness H.C. y Abbott M.M. (2003). **Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química.** 6ª edición. México: Editorial Mc Graw Hills.
- Sovova H., Stateva R.P., Galushko A.A. (2001). **Essential oils from seeds, solubility of limonene in supercritical CO<sub>2</sub> and how it is affected by fatty oil.** Journal of Supercritical Fluids, Elsevier BV, 20, 113-129.
- Stanculescu M., Ikura M. (2006). **Limonene ethers from tire pyrolysis oil Part 1, Batch experiments.** Journal Analytic Pyrolysis, Elsevier BV, 75, 217-225.
- Stashenko E.E., Martínez J.R. (2009). **Algunos aspectos de la detección en cromatografía de gases y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Selectividad e identificación.** Scientia Chromatographica, 1(3), 31-49.
- Stashenko E.E., Martínez J.R. (2010). **Algunos aspectos prácticos para la identificación de analitos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.** Scientia Chromatographica, 2(1), 29-47. Instituto Internacional de Cromatografía ISSN 1984-4433.
- Stashenko E.E., Martinez R., Pinzón M.H., Ramírez J. (1996). **Changes in chemical composition of catalytically hydrogenated orange oil (*Citrus sinensis*).** Journal of Chromatography A, 752, 217-222.
- Stratakis A., Koidis A. (2016). **Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety.** San Diego Ca-USA: Academic Press. Available from <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-416641-7.00004-3>.
- Tien-Do T.K., Hadji M.F., Antoniotti S., Fernandez X. (2015). **Authenticity of essential oils.** Trends in Analytical Chemistry, 66, 146-157.
- Tranchida P.Q., Zoccali M., Bonaccorsi I., Dugo P., Mondello L., Dugo G. (2013). **The off-line combination of high performance liquid chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry, A powerful approach for highly detailed essential oil analysis.** Journal Chromatography A, Elsevier BV, 1305, 276-284.
- Treybal Robert E. (1988). **Operaciones de Transferencia de masa.** 2ª edición. México: McGraw Hill.
- Velázquez N.M.J., Avila S.R., Palou E., López M.A. (2013). **Antifungal activity of orange (*Citrus sinensis* var. Valencia) peel essential oil applied by direct addition or vapor contact.** Food Control, Elsevier Ltd, 31, 1-4.
- Virost M., Tomao V., Ginies C., Visinoni F., Chemat F. (2008). **Green procedure with a green solvent for fats and oils determination Microwave-integrated Soxhlet using limonene followed by microwave Clevenger distillation.** Journal of Chromatography A., Elsevier BV, 1196-1197, 147-152.
- Viuda-Martos M., Ruiz N.J., Fernandez L.J., Perez A.J. (2008). **Antifungal activity of lemon (*Citrus lemon* L.), mandarin (*Citrus reticulata* L.), grapefruit (*Citrus paradisi* L.) and orange (*Citrus sinensis* L.) essential oils.** Food Control, 19, 1130-1138.
- Wen C., Yuan Q., Liang H., Vriesekoop F. (2014). **Preparation and stabilization of D-limonene Pickering emulsions by cellulose nanocrystals.** Carbohydr Polymers, Elsevier Ltd, 112, 695-700.
- Wikandari R., Youngsukkasem S., Millati R., Taherzadeh M.J. (2014). **Performance of semi-continuous membrane bioreactor in biogas production from toxic feedstock containing D-Limonene.** Bioresource Technology, Elsevier Ltd, 170, 350-355.

- Wilkins M.R., Widmer W.W., Grohmann K. (2007). **Simultaneous saccharification and fermentation of citrus peel waste by *Saccharomyces cerevisiae* to produce ethanol.** Process Biochemistry, 42, 1614-1619. doi: 10.1016/j.procbio.2007.09.006
- Wilson G.M. (1964). **Vapor-Liquid Equilibrium XI: A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing.** J. Am. Chem.Soc, 86(2), 127-130. doi:10.1021/ja01056a002
- Wilson M.J., Lindgren R.B., Sinha A.A. (2008). **The effect of dietary supplementation with limonene or myo-inositol on the induction of neoplasia and matrix metalloproteinase and plasminogen activator activities in accessory sex organs of male Lobund-Wistar rats.** Experimental and Molecular Pathology, Elsevier Inc., 85, 83-89.
- Wolkoff P., Clausen P.A., Larsen K., Hammer M., Larsen S.T., Nielsen G.D. (2008). **Acute airway effects of ozone-initiated d-limonene chemistry: Importance of gaseous products.** Toxicology Letters, Elsevier Ltd., 181, 171-176. doi: 10.1016/j.toxlet.2008.07.018
- Wróblewska A., Makuch E., Miadlicki P. (2016). **The studies on the limonene oxidation over the microporous TS-1 catalyst.** Catalysis Today, 268, 121-129.
- Yáñez R.X., Lugo M.L.L., Parada P.D.Y. (2007). **Estudio del aceite esencial de la cascara de la naranja dulce (*Citrus sinensis*, variedad Valenciana) cultivada en Labateca (Norte de Santander, Colombia).** BISTUA, 5(1), 3-8.
- Yaws Carl L. (1996a). **Handbook of Thermodynamic Diagram. Vol 1: Organic Compound C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub>.** Library of Physico-Chemical Property Data. Houston-Texas - USA: Gulf Publishing Company.
- Yaws Carl L. (1996b). **Handbook of Thermodynamic Diagram. Vol 2: Organic Compound C<sub>5</sub> to C<sub>7</sub>.** Library of Physico-Chemical Property Data. Houston-Texas - USA: Gulf Publishing Company.
- Yaws Carl L. (1996c). **Handbook of Thermodynamic Diagram. Vol 3: Organic Compound C<sub>8</sub> to C<sub>28</sub>.** Library of Physico-Chemical Property Data. Houston-Texas - USA: Gulf Publishing Company.
- Yaws Carl L. (1997). **Handbook of Chemical Compound Data for Process Safety.** Library of Physico-Chemical Property Data. Houston-Texas - USA: Gulf Publishing Company.
- Yaws Carl L. (1999). **CHEMICAL PROPERTIES HANDBOOK.** Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety and Health related properties for Organic and Inorganic Chemicals. N.J.-USA: Mc Graw-Hill.
- Yaws Carl L. (2015). **THE YAWS HANDBOOK OF PHYSICAL PROPERTIES FOR HYDROCARBONS AND CHEMICALS.** 2<sup>th</sup> edition. Oxford-USA: Gulf Professional Publishing.
- Yun-Xiao Lv., Su-Ping Z., Jun-Yi Z., Hua Z., Zhi-Hai X., Geng-Ming C., Wei-Hong J. (2012). **Effect of orange peel essential oil on oxidative stress in AOM animals.** Int J Biol Macromolecules, Elsevier BV, 50, 1144-1150.
- Zhao C., Gan W., Fan X., Cai Z., Dyson P.J., Kou Y. (2008). **Aqueous-phase biphasic dehydroaromatization of bio-derived limonene into p-cymene by soluble Pd nanocluster catalysts.** Journal of Catalysis, Elsevier Inc., 254, 244-250.
- Zhu Y., Chen Z., Yang Y., Cai P., Chen J., Li Y., Yang W., PengYong Cao J. (2015). **Using d-limonene as the non-aromatic and non-chlorinated solvent for the fabrications of high performance polymer light-emitting diodes and field-effect transistors.** Organic Electronics, 23, 193-198.

---

# ANEXOS

---

<b>A.1 INFORMACIÓN DE GESTIÓN COMPLEMENTARIA</b>	<b>167</b>
A.1.1 Del servicio del Análisis Instrumental GC-MS .....	167
A.1.2 Matriz de consistencia .....	169
<b>A.2 PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS, QUÍMICAS y TERMODINÁMICAS</b>	<b>170</b>
A.2.1. Propiedades críticas y fisicoquímicas .....	170
A.2.2. Estructura molecular de principales componentes del aceite esencial de cáscaras de naranja ( <i>Citrus sinensis</i> O.) .....	172
A.2.3. Propiedades termodinámicas del agua y principales componentes del aceite esencial de cáscaras de naranja ( <i>Citrus sinensis</i> O.) .....	173
<b>A.3 EJEMPLO DE CÁLCULOS</b>	<b>174</b>
A.3.1 Cálculos de la presión de vapor .....	174
A.3.2 Cálculos estadísticos .....	177
<b>A.4 EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE CÁSCARAS DE NARANJA</b>	<b>180</b>
A.4.1. La matriz vegetal .....	180
A.4.2. El procedimiento experimental para obtención del aceite esencial .....	182
A.4.3. Tratamiento de la materia prima .....	182
A.4.4 Extracción de aceite esencial con equipo Soxhlet.....	183
A.4.5 Hidroextracción de aceite esencial con flujo continuo de vapor.....	187
A.4.6 Aislamiento de aceite esencial mediante flujo pulsante de vapor.....	190
<b>A.5 PROCEDIMIENTOS DE LABORATORIO PARA EL ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO</b>	<b>201</b>
A.5.1. Preparación de la muestra de aceites esenciales para análisis .....	201
A.5.2. Determinación de la densidad en aceites esenciales .....	201
A.5.3. Determinación del Índice de refracción en aceites esenciales .....	203
A.5.4. Determinación del poder rotatorio en aceites esenciales .....	204
A.5.5. Determinación de la solubilidad de aceites esenciales en alcohol .....	206
<b>A.6 DIAGRAMAS E INFORMACIÓN TÉCNICA COMPLEMENTARIA.</b>	<b>208</b>
A.6.1. Principales diagramas termodinámicos .....	208
A.6.2. Composición másica de los aceites esenciales de algunos cítricos.....	210

## A.1 INFORMACIÓN DE GESTIÓN COMPLEMENTARIA

### A.1.1 Del servicio de análisis instrumental GC-MS



UNIVERSIDAD PERUANA  
CAYETANO HEREDIA

Facultad de Ciencias y Filosofía Alberto Cazorla Talleri

#### UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN PRODUCTOS NATURALES

Cotización 13-2017 (27 de Febrero 2017)

Ing.  
Manuel Jiménez  
UNJFSC-Huacho

**Descripción de Servicio:** Composición de compuestos volátiles de aceite esencial de Naranja por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

**Costo del servicio:** S/. 590.00 soles (IGV incluido) por muestra  
Descuento especial:  
S/. 2,400.00 soles (IGV incluido) por 8 muestras  
S/. 2,900.00 soles (IGV incluido) por 10 muestras

**Tiempo de entrega de resultados:** 5 días hábiles

**Forma de pago:** 50% de adelanto y 50% al final del servicio prestado.

Depositar al No. de Cuenta 191-0657346-0-57 (Cuenta en soles del BCP).

Enviar copia de constancia de pago a: [rosario.rojas@upch.pe](mailto:rosario.rojas@upch.pe)

**RUC UPCH:** 20110768151

Atentamente,

**Dra. Rosario Rojas Durán**  
Unidad de Investigación en Productos Naturales  
LID-Laboratorio 209  
[rosario.rojas@upch.pe](mailto:rosario.rojas@upch.pe)  
[www.uipn-upch.pe](http://www.uipn-upch.pe)  
Teléfono: 51-1-3190000 Anexo 2705



UNIVERSIDAD PERUANA  
CAYETANO HEREDIA

Facultad de Ciencias y Filosofía Alberto Cazorla Talleri

## UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN PRODUCTOS NATURALES

### Informe de resultados

<b>Solicitante:</b>	Ing. Manuel Jiménez Escobedo, UNJFSC-Huacho
<b>Muestra:</b>	9 muestras de Aceite esencial de Naranja.
<b>Análisis:</b>	Composición química de aceites esenciales por Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
<b>Fecha de entrega:</b>	9 marzo 2017

### RESULTADOS

En las páginas 2 a 24 del presente informe.

Atentamente,

**Dra. Rosario Rojas Durán**

Unidad de Investigación en Productos Naturales

LID-Laboratorio 209

e-mail: [rosario.rojas@upch.pe](mailto:rosario.rojas@upch.pe)

página web: [www.uipn-upch.pe](http://www.uipn-upch.pe)

Teléfono: 51-1-3190000 Anexo 2705

### A.1.2 Matriz de consistencia

PROBLEMA	OBJETIVO	HIPÓTESIS	VARIABLES	MÉTODOS Y TÉCNICAS
<p><b>PROBLEMA GENERAL</b></p> <p><i>Fraccionar el aceite esencial extraído de la cascara de Citrus sinensis O., en condiciones de vacío.</i></p> <p><b>PROBLEMAS ESPECÍFICOS</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aislar aceite esencial crudo de cáscaras de Citrus sinensis O.</li> <li>• Obtener limoneno como producto de corte del fraccionamiento al vacío del aceite esencial.</li> <li>• Establecer una base de plataforma tecnológica para dar valor agregado a la cáscara de naranja.</li> </ul>	<p><b>OBJETIVO GENERAL</b></p> <p>Diseñar y evaluar un método experimental y tecnológico para obtener Limoneno a partir del fraccionamiento al vacío del aceite esencial de cáscaras de naranja.</p> <p><b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Fraccionar el aceite esencial, obtenido previamente mediante técnicas apropiadas, en condiciones controladas de presión de vacío, en una unidad experimental implementada para tal fin.</li> <li>➤ Caracterizar, organoléptica, física y químicamente, el aceite esencial y las fracciones obtenidas, según las normas y/o de investigaciones previas.</li> <li>➤ Evaluar el proceso, mediante el ajuste de los datos experimentales adquiridos, para determinar las interrelaciones de las variables y los parámetros operacionales.</li> <li>➤ Alcanzar el conocimiento de la tecnología del fraccionamiento al vacío del aceite esencial obtenido a partir de cáscaras de naranja (<i>Citrus sinensis Osbeck</i>).</li> </ul>	<p><b>HIPÓTESIS GENERAL</b></p> <p>Es posible fraccionar el aceite esencial crudo de cáscaras de naranja, para obtener limoneno de alta pureza y otras fracciones, usando destilación al vacío.</p> <p><b>HIPÓTESIS ESPECÍFICAS</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Es posible implementar, y operar de manera segura, un sistema de destilación fraccionada a vacío, para obtener limoneno y los productos de corte, a partir del aceite esencial de las cáscaras de naranja (<i>Citrus sinensis Osbeck</i>)</li> <li>• Es posible caracterizar física y químicamente, el aceite esencial de la cáscara de naranja, y los productos de corte derivados de su fraccionamiento al vacío.</li> <li>• Es posible utilizar software aplicativo para evaluar los datos experimentales adquiridos, contrastando con los modelos matemáticos y de simulación, inherentes al proceso en estudio, desarrollando los cálculos con las técnicas numéricas y de optimización apropiadas.</li> </ul>	<p><b>VARIABLES INDEPENDIENTES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Presión de vacío, frecuencia de corte, relación de reflujo.</li> </ul> <p><b>VARIABLES DEPENDIENTES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Temperatura de ebullición de mezcla equi-volumétrica AE+ agua.</li> <li>✓ Composición de Limoneno y productos de corte</li> </ul> <p><b>VARIABLES INTERVINIENTES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Volumen de condensado, parámetros de caracterización.</li> </ul>	<p><b>MÉTODOS</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Tipo de investigación</b> Experimental, científico-tecnológica, que corresponde a los estudios integrados: exploratorio, descriptivo, correlacional y explicativo.</li> <li>▪ <b>Diseño experimental</b> Diseño factorial <math>2^k</math>, para describir los experimentos adecuados y evaluar el efecto de los k factores sobre una respuesta y descubrir interacciones.</li> </ul> <p><b>POBLACIÓN Y MUESTRA</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Población</b> Aceite esencial crudo, obtenido de las cáscaras de naranja.</li> <li>▪ <b>Muestra</b> Constituida por dieciséis (16) muestras, de 200 mL c/u, de aceite esencial crudo de cáscaras de <i>Citrus sinensis O.</i></li> </ul>

## A.2 PROPIEDADES FÍSQUIMICAS, QUÍMICAS Y TERMODINÁMICAS

Es muy importante disponer de información confiable, de la literatura especializada, necesaria para los cálculos y/o evaluaciones correspondientes. Así tenemos:

### A.2.1. Propiedades Críticas y Fisicoquímicas.

**Tabla A.1.** Propiedades críticas del agua y de principales componentes del *Citrus Sinensis*

ID	CAS No.	Componente	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (bar)	V <sub>c</sub> (mL/mol)	Densidad <sub>c</sub> (g/mL)	Z <sub>c</sub>	w (factor acéntrico)
2361	7732-18-5	Agua	647.13	220.55	55.95	0.3220	0.2290	0.3449
23342	80-56-8	a-pineno	632.00	27.60	504.00	0.2703	0.2650	0.2860
23344	127-91-3	b-pineno	643.00	27.60	506.00	0.2692	0.261	0.3250
23340	99-83-2	a-felandreno	649.00	28.20	500.00	0.2725	0.2610	0.3810
23341	555-10-2	b-felandreno	648.00	28.20	487.00	0.2797	0.2550	0.3700
23337	5989-27-5	D-Limoneno	660.00	27.50	524.00	0.2600	0.2630	0.3130
16953	124-13-0	Octanal	621.00	25.50	474.00	0.2705	0.2340	0.5470
24555	112-31-2	Decanal	657.00	21.50	580.00	0.2694	0.2280	0.6420
23336	79-92-5	Camphene	638.00	27.50	499.00	0.2730	0.2590	0.2960
23346	99-86-5	a-terpineno	632.00	27.60	504.00	0.2703	0.2650	0.2860
23347	99-85-4	g-terpineno	643.00	27.60	506.00	0.2692	0.2610	0.3250
23348	586-62-9	Terpinoleno	672.00	27.70	509.00	0.2677	0.2520	0.3010
23471	76-22-2	Camphor	709.00	29.90	460.00	0.3309	0.2330	0.3190
-	123-35-3	b-Myrcene	-	-	-	-	-	-
-	78-70-6	b-Linalol	-	-	-	-	-	-
-	3387-41-5	Sabineno	-	-	-	-	-	-
-	498-15-7	d-3-careno	-	-	-	-	-	-
-	10482-56-1	a-Terpineol	-	-	-	-	-	-

Ref.: adaptado por autor, tomado de Yaws C. (2015). Considera datos disponibles para algunos de los componentes de la Tabla 4.4. ID: número de identificación del componente en la bibliografía citada.

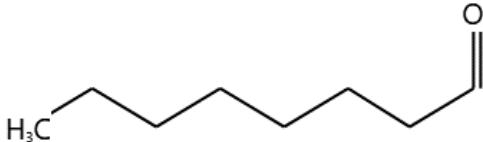
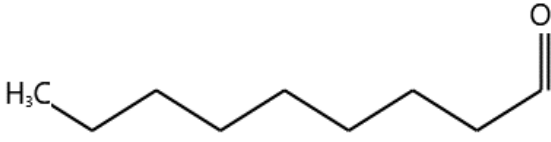
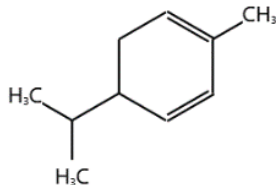
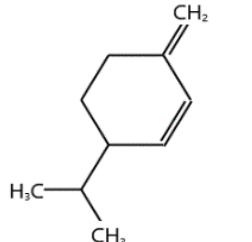
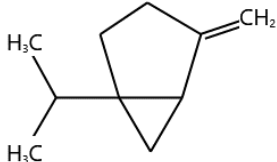
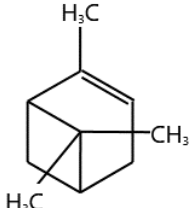
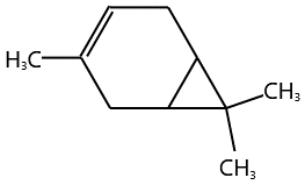
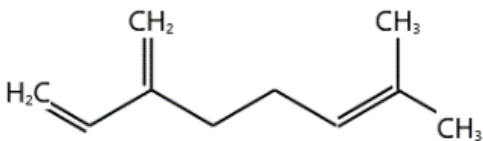
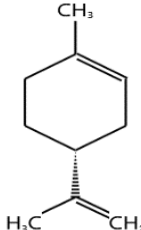
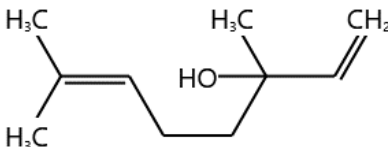
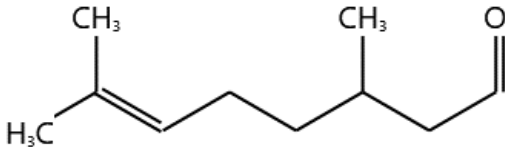
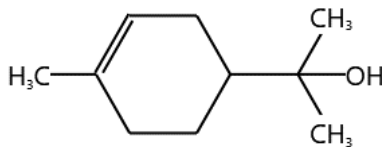
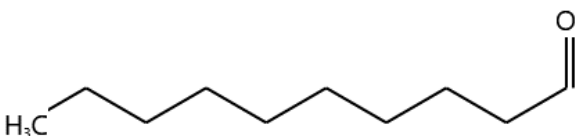


**Tabla A.2.** Propiedades fisicoquímicas del agua y principales componentes del *Citrus sinensis* O

ID	CAS No.	Componente	masa (g/mol)	TF (K)	TB (K)	Densidad (g/mL)	Índice refracción
2361	7732-18-5	Agua	18.02	273.15	373.15	0.9970	1.3325
23342	80-56-8	a-pineno	136.24	197.64	430.00	0.8570	1.4632
23344	127-91-3	b-pineno	136.24	211.61	439.19	0.8670	1.4768
23340	99-83-2	a-felandreno	136.24	-	458.70	0.8430	1.4691
23341	555-10-2	b-felandreno	136.24	-	458.70	0.8370	1.4851
23337	5989-27-5	D-Limoneno	136.24	199.00	449.65	0.8390	1.4701
16953	124-13-0	octanal	128.21	286.65	444.20	0.8200	1.4183
24555	112-31-2	Decanal	156.27	267.15	481.70	0.8280	1.4280
23336	79-92-5	Camphene	136.24	320.15	433.65	0.8455	1.4562
23346	99-86-5	a-terpineno	136.24	214.12	447.20	0.8300	1.4760
23347	99-85-4	g-terpineno	136.24	214.12	456.20	0.8450	1.4712
23348	586-62-9	Terpinoleno	136.24	-	458.70	0.8580	1.4861
23471	76-22-2	Camphor	152.24	453.25	482.30	0.8544	1.5462
23371	123-35-3	b-Myrcene	136.24	-	443.62	0.8001	1.4722
24042	78-70-6	b-Linalol	154.25	298.15	471.75	0.8640	1.4620
(*)	3387-41-5	Sabineno	136.23	-	436.70	0.8440	-
23350	498-15-7	d-3-careno	136.24	298.15	443.70	0.8549	1.4690
24023	10482-56-1	a-Terpineol	154.25	313.65	493.15	0.9337	1.4831

Ref.: adaptado por autor, tomado de Yaws C. (2015). Considera datos disponibles para algunos de los componentes de la Tabla 4.4. ID: número de identificación del componente en la bibliografía. (\*) tomado de NIST (2016). Según bibliografía, valores medidos a 25°C. TF: temperatura de fusión, TB: temperatura de ebullición.

### A.2.2. Estructura molecular de los principales componentes del aceite esencial de cáscaras de naranja (*Citrus sinensis* O.)

<b>1-Octanal - C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O</b>		<b>1-Nonanal - C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O</b>	
			
<b>alfa-Felandreno - C<sub>10</sub>H<sub>16</sub></b>	<b>beta-Felandreno - C<sub>10</sub>H<sub>16</sub></b>	<b>Sabineno - C<sub>10</sub>H<sub>16</sub></b>	<b>alfa-Pineno - C<sub>10</sub>H<sub>16</sub></b>
			
<b>3-Careno - C<sub>10</sub>H<sub>16</sub></b>	<b>beta-Mirceno - C<sub>10</sub>H<sub>16</sub></b>		<b>D-Limoneno - C<sub>10</sub>H<sub>16</sub></b>
			
<b>beta-Linalol - C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O</b>		<b>L-Citronelal - C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O</b>	
			
<b>alfa-Terpineol - C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O</b>		<b>1-Decanal - C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O</b>	
			

**Figura A.1.** Estructura molecular de los principales componentes del aceite esencial de cáscara de naranja.  
 Ref.: elaborado por autor, con información de la literatura (Bakkali et al., 2008; Chemat y Strube, 2015; NIST, 2016).

### A.2.3. Propiedades termodinámicas del agua y de principales componentes del aceite esencial de cáscaras de naranja (*Citrus sinensis* O.)

**Tabla A.3.** Constantes de Antoine, para el agua y componentes del aceite esencial de naranja

ID	CAS No.	Componente	A	B	C	D	E	Rango T (°C)
127	7732-18-5	Agua	29.8605	-3.1522E+03	-7.3037E+00	2.4247E-09	1.8090E-06	0.01 - 373.98
		Agua	8.05573	1.7236E+03	2.3308E+02	-	-	0.01 - 374
1001	80-56-8	a-pineno	21.4735	-2.7156E+03	-5.0076E+00	2.8146E-03	-1.5389E-06	209 - 632
1002	127-91-3	b-pineno	46.3728	-3.9789E+03	-1.3284E+01	-1.3113E-10	3.4783E-06	212 - 643
999	99-83-2	a-felandreno	12.3991	-2.9959E+03	-1.6574E-01	-7.0035E-03	3.6922E-06	220 - 649
1000	555-10-2	b-felandreno	10.4546	-3.0154E+03	8.9414E-01	-9.3665E-03	4.9425E-06	220 - 648
998	5989-27-5	D-Limoneno	9.3771	-2.8246E+03	1.0584E+00	-8.9107E-03	4.8462E-06	199 - 660
822	124-13-0	Octanal	64.3916	-5.0161E+03	-1.9394E+01	6.8258E-10	5.5416E-06	246 - 621
1014	112-31-2	Decanal	82.5061	-6.3937E+03	-2.5303E+01	-1.9398E-09	6.3146E-06	267 - 657
997	79-92-5	Camphene	32.9148	-3.3183E+03	-8.6235E+00	-1.4100E-09	1.9327E-06	320 - 638
1003	99-86-5	a-terpineno	43.9494	-4.0418E+03	-1.2314E+01	4.3012E-10	2.8828E-06	220 - 652
1004	99-85-4	g-terpineno	4.2428	-3.0193E+03	3.8560E+00	-1.4383E-02	7.5045E-06	220 - 661
1005	586-62-9	Terpinoleno	29.6203	-3.6749E+03	-7.1907E+00	9.0533E-04	-1.1109E-15	200 - 672
1006	76-22-2	Camphor	115.6738	-7.1537E+03	-3.9077E+01	1.4335E-02	-6.1661E-11	453 - 709
*	123-35-3	b-Myrcene	12.9808	8.0627E+03	6.2762E+02	-	-	39.9 - 171.5
**	78-70-6	b-Linalol	6.1689	1.1531E+03	1.4321E+02	-	-	0.05 - 195
*	498-15-7	d-3-careno	6.7218	1.4038E+03	1.9391E+02	-	-	19.9 - 173.3
*	10482-56-1	a-Terpineol	9.1268	3.0413E+03	2.6890E+02	-	-	34.1 - 218.0
-	3387-41-5	Sabineno	-	-	-	-	-	-

Ref.: adaptado por autor, data de Yaws C. (1997, 1999). Considera datos para algunos componentes de la Tabla 4.4. Datos para utilizarse con la ecuación de Antoine, Ecs. 3.7. y 3.8. ID: número de identificación del componente en la bibliografía. CAS: Chemical Abstracts Service (Nro registro de identificación de la especie química). (\*) datos recopilados de DataBase AspenPlus v10.0 (2017). (\*\*) datos tomados de OEDD-SIDS, 2004.

### A.3. EJEMPLO DE CÁLCULOS

Todos los cálculos realizados a lo largo del trabajo de tesis, resultados reportados en forma de tablas, fueron desarrollados utilizando una hoja electrónica, Excel. A continuación, se presenta el procedimiento para realizar algunos cálculos numéricos, como una forma de ilustrar la metodología algorítmica aplicada.

#### A.3.1. Cálculo de la presión de vapor

Utilizando la ecuación de Antoine, Ecs. 3.7 y 3.8, se calcula la presión de vapor para el agua, para el aceite esencial (AE) de cáscara de naranja y de sus componentes, como también de la carga equi-volumétrica (AE+H<sub>2</sub>O), datos reportados en la Tabla 4.23 y Fig. 4.18, los valores de las constantes de Antoine son tomados de la Tabla A.3.

Por ejemplo, para una temperatura de 180°C (453.15 K), se realizan los cálculos de presión siguientes:

##### a) Para el agua:

$$\begin{aligned} \log_{10} P^{sat} &= 29.8605 - \frac{3152.2}{453.15} - 7.3037 * \log_{10}(453.15) + (2.4247E-09) * 453.15 + (1.8090E-06) * (453.15)^2 \\ P^{sat} &= 10^{3.875380} = 7505.51 \text{ mm Hg} \end{aligned}$$

##### b) Para el alfa-Pineno:

$$\begin{aligned} \log_{10} P^{sat} &= 21.4735 - \frac{2715.6}{453.15} - 5.0076 * \log_{10}(453.15) + (2.8146E-03) * 453.15 + (-1.5389E-06) * (453.15)^2 \\ P^{sat} &= 10^{3.1388} = 1376.6251 \text{ mm Hg} \end{aligned}$$

##### c) Para el beta-Mirceno:

$$\begin{aligned} \log_{10} P^{sat} &= 12.9808 - \frac{8062.7}{627.62 + 180} = 2.997554 \\ P^{sat} &= 10^{2.997554} = 994.3852 \text{ mm Hg} \end{aligned}$$

##### d) Para el alfa-Felandreno:

$$\begin{aligned} \log_{10} P^{sat} &= 12.3991 - \frac{2995.9}{453.15} - 0.16574 * \log_{10}(453.15) - (7.0035E-03) * 453.15 + (3.6922E-06) * (453.15)^2 \\ P^{sat} &= 10^{2.9321} = 855.2958 \text{ mm Hg} \end{aligned}$$

**e) Para el beta-Felandreno:**

$$\log_{10} P^{sat} = 10.4546 - \frac{3015.4}{453.15} + 0.89414 * \log_{10}(453.15) - (9.3665E-03) * 453.15 + (4.9425E-06) * (453.15)^2$$

$$P^{sat} = 10^{2.9458} = 882.7369 \text{ mm Hg}$$

**f) Para el d-3-Careno:**

$$\log_{10} P^{sat} = 6.7218 - \frac{1403.8}{193.91 + 180} = 2.9673$$

$$P^{sat} = 10^{2.9673} = 927.53 \text{ mm Hg}$$

**g) Para el D-Limoneno:**

$$\log_{10} P^{sat} = 9.3771 - \frac{2824.6}{453.15} + 1.0584 * \log_{10}(453.15) + (-8.9107E-03) * 453.15 + (4.8462E-06) * (453.15)^2$$

$$P^{sat} = 10^{2.912469} = 817.4652 \text{ mm Hg}$$

**h) Para el beta-Linalol:**

$$\log_{10} P^{sat} = 6.1689 - \frac{1153.1}{143.21 + 180} = 2.6014$$

$$P^{sat} = 10^{2.6014} = 399.4237 \text{ mm Hg}$$

**i) Para el alfa-Terpineol:**

$$\log_{10} P^{sat} = 9.1268 - \frac{3041.3}{268.90 + 180} = 2.3518$$

$$P^{sat} = 10^{2.3518} = 224.8215 \text{ mm Hg}$$

**j) Para el Octanal:**

$$\log_{10} P^{sat} = 64.3916 - \frac{5016.1}{453.15} - 19.3940 * \log_{10}(453.15) + (6.8258E-10) * 453.15 + (5.5416E-06) * (453.15)^2$$

$$P^{sat} = 10^{2.9449} = 881.0075 \text{ mm Hg}$$

**k) Para el Decanal:**

$$\log_{10} P^{sat} = 82.5061 - \frac{6393.7}{453.15} - 25.303 * \log_{10}(453.15) - (1.9398E-09) * 453.15 + (6.3146E-06) * (453.15)^2$$

$$P^{sat} = 10^{2.4824} = 303.6849 \text{ mm Hg}$$

**l) Para el aceite esencial:**

Para obtener la presión de vapor del aceite esencial y de la carga (AE+H<sub>2</sub>O) alimentada al rehervidor, se utiliza el método propuesto por Smith et al. (2003), donde el cálculo de las propiedades ponderadas de una mezcla multicomponente puede estimarse a partir de la relación siguiente:

$$\overline{M} = \sum_{i=1}^n x_i * M_i \quad (\text{A.1})$$

siendo;

$\overline{M}$  : Propiedad promedio, ponderado, de la mezcla multicomponente;  $x_i$  : composición molar, o másica, del componente i-ésimo, en la mezcla;  $M_i$  : propiedad del componente i-ésimo, en la mezcla; n: número de componentes en la mezcla.

Luego la presión de vapor del aceite esencial de cáscara de naranja, en función de sus componentes, considerando las fracciones másicas de la Tabla 4.20 y los cálculos anteriores de la presión de vapor de cada componente, se obtiene como sigue:

$$P_{AE}^{sat} = 0.0095 * 1376.6251 + 0.0333 * 994.3852 + 0.0007 * 855.29582 + 0.0046 * 882.7369 + 0.0014 * 927.5300 + 0.9264 * 817.4652 + 0.0074 * 399.4237 + 0.0012 * 224.8215 + 0.0017 * 881.0075 + 0.0046 * 303.6849 + 2.7939 = 818.3627 \text{ mm Hg}$$

**m) Para la carga equi-volumétrica (AE+H<sub>2</sub>O):**

Considerando la data experimental de fracción másica reportada en la Tabla 4.6, y los valores calculados de presión de vapor para el agua y el AE, finalmente se obtiene:

$$P_{CARGA}^{sat} = 0.5410 * 7505.51 + 0.4590 * 818.3625 = 4436.1071 \text{ mm Hg}$$

Análogamente, se hacen los cálculos de presión de vapor para los diferentes valores de temperatura, ver penúltima columna de Tabla 4.23. Que es considerada como datos cuasiexperimentales, porque son obtenidos combinando datos experimentales directos y datos de constantes recopilados de la literatura. Porque lo ideal hubiese sido medir directamente la presión de vapor de cada componente.

Además; puede aplicarse la ecuación de Antoine con valores de las constantes A, B, y C mostradas en la Tabla 4.24, para calcular directamente la presión de vapor del aceite esencial y de la carga equi-volumétrica (AE+H<sub>2</sub>O); p.ej. a 180°C se tiene:

Para el aceite esencial:

$$\begin{aligned} \log_{10} P_{AE}^{sat} &= 7.08 - \frac{1673.6}{221.79 + 180} = 2.913185 \\ P_{AE}^{sat} &= 10^{2.913185} = 818.8153 \text{ mm Hg} \end{aligned}$$

Para la carga equi-volumétrica (AE+H<sub>2</sub>O):

$$\begin{aligned} \log_{10} P_{CARGA}^{sat} &= 7.70 - \frac{1639.9}{224.72 + 180} = 3.646951 \\ P_{CARGA}^{sat} &= 10^{3.646951} = 4435.5957 \text{ mm Hg} \end{aligned}$$

Como puede observarse, los valores obtenidos de la presión de vapor mediante ambos tipos de cálculos se aproximan.

### A.3.2. Cálculos estadísticos

#### A.3.2.1 Resultados para el índice de refracción de la fracción ligera (destilado)

**Tabla A.4.** Coeficientes codificados para la fracción ligera (destilado)

TÉRMINO	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante	1.47681	0.00016	9346.91	0.000	
Presión	0.000857	0.000095	8.99	0.000	1.00
tiempo	0.000459	0.000104	4.43	0.000	1.10
Presión*Presión	-0.000720	0.000188	-3.83	0.001	1.00
tiempo*tiempo	-0.000794	0.000167	-4.74	0.000	1.00
Presión*tiempo	-0.000179	0.000135	-1.33	0.200	1.10

Ref.: reporte estadístico adaptado del software miniTab

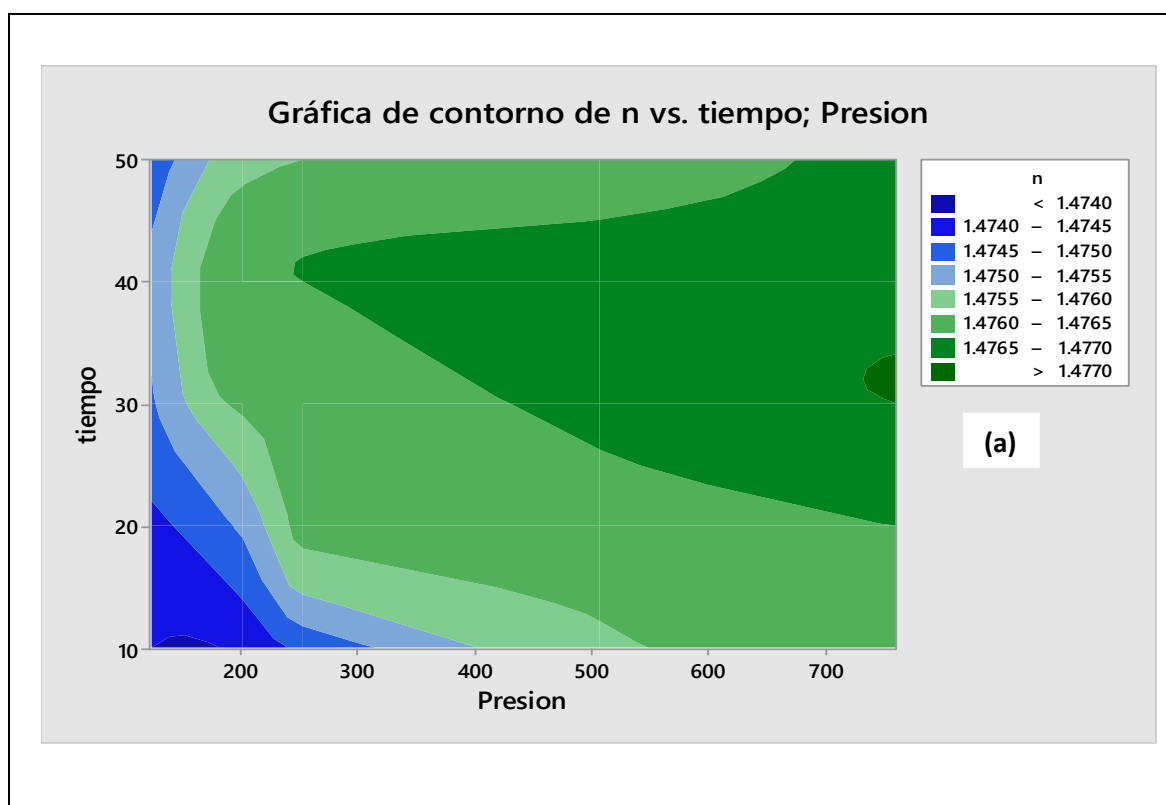
#### Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)
0.0003501	88.26%	85.17%	78.43%

**Tabla A.5.** Análisis de varianza para la fracción ligera (destilado)

FUENTE	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	5	0.000018	0.000004	28.57	0.000
Lineal	2	0.000012	0.000006	50.19	0.000
Presión	1	0.000010	0.000010	80.79	0.000
tiempo	1	0.000002	0.000002	19.58	0.000
Cuadrado	2	0.000005	0.000002	18.59	0.000
Presión*Presión	1	0.000002	0.000002	14.67	0.001
tiempo*tiempo	1	0.000003	0.000003	22.51	0.000
Interacción de 2 factores	1	0.000000	0.000000	1.77	0.200
Presión*tiempo	1	0.000000	0.000000	1.77	0.200
Error	19	0.000002	0.000000		
Total	24	0.000020			

Ref.: reporte estadístico adaptado del software miniTab

**Figura A.2.** Gráfica de contorno para el Índice de refracción de la fracción ligera.

Ref.: reporte del software Minitab.



### A.3.2.2. Resultados para el índice de refracción de la fracción pesada (fondos)

**Tabla A.6.** Coeficientes codificados para la fracción pesada (fondos)

TÉRMINO	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante	1.47658	0.000130	11087.31	0.000	
Presión	0.000971	0.000079	12.28	0.000	1.00
tiempo	0.000032	0.000087	0.37	0.713	1.10
Presión*Presión	-0.000722	0.000157	-4.60	0.000	1.00
tiempo*tiempo	-0.000954	0.000140	-6.82	0.000	1.00
Presión*tiempo	-0.000353	0.000112	-3.16	0.005	1.10

Ref.: reporte estadístico adaptado del software miniTab

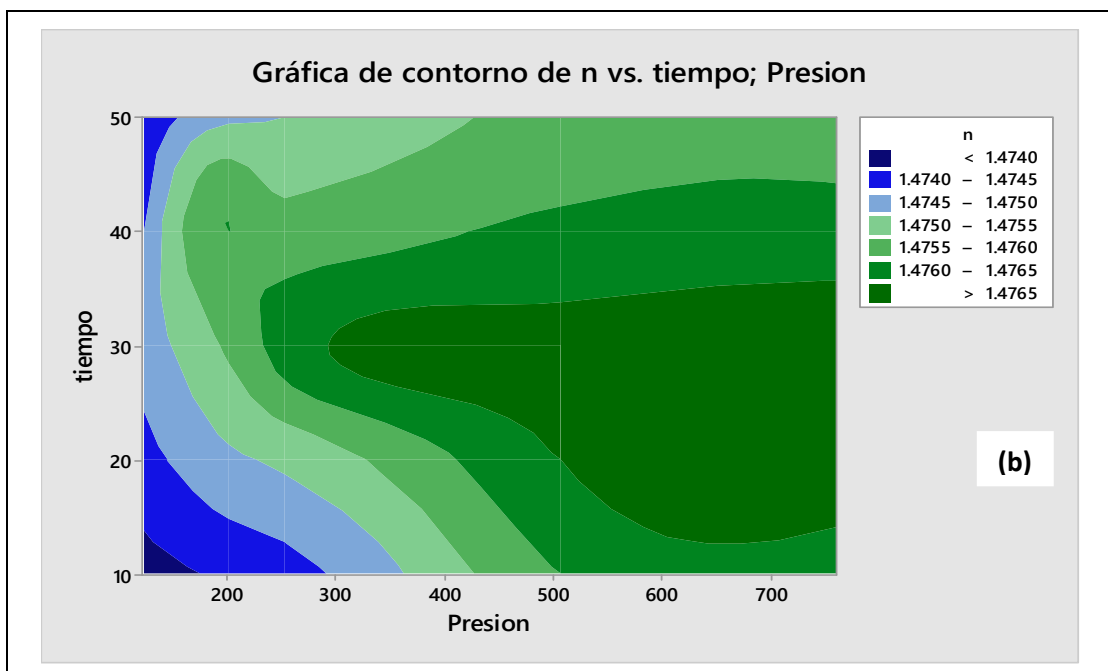
#### Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)
0.0002927	92.34%	90.33%	87.47%

**Tabla A.7.** Análisis de varianza para la fracción pesada (fondos)

FUENTE	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	5	0.000020	0.000004	50.55	0.000
Lineal	2	0.000013	0.000007	84.62	0.000
Presión	1	0.000013	0.000013	169.05	0.000
tiempo	1	0.000000	0.000000	0.18	0.675
Cuadrado	2	0.000006	0.000003	37.60	0.000
Presión*Presión	1	0.000002	0.000002	24.26	0.000
tiempo*tiempo	1	0.000004	0.000004	50.93	0.000
Interacción de 2 factores	1	0.000001	0.000001	10.73	0.004
Presión*tiempo	1	0.000001	0.000001	10.73	0.004
Error	19	0.000001	0.000000		
Total	24	0.000021			

Ref.: reporte estadístico adaptado del software miniTab



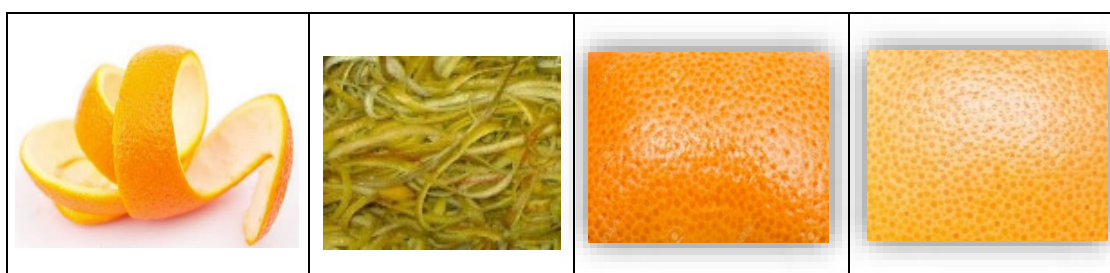
**Figura A.3.** Gráfica de contorno para el Índice de refracción de la fracción pesada.

Ref.: reporte del software Minitab.

#### A.4. LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE CÁSCARAS DE NARANJA

Para alcanzar el objetivo principal de la tesis es muy importante disponer de un aceite esencial de buena calidad, y en cantidad apreciable. Un trabajo preliminar de extracción de aceite esencial a partir de una matriz vegetal, constituida por cáscaras de naranja (*citrus sinensis* O.), fue realizado siguiendo procedimiento habitual publicado en la literatura. También se realizaron los cálculos pertinentes. A continuación, de manera concisa, se describe detalles técnico operacionales:

**A.4.1 La matriz vegetal.-**, constituida por cáscaras frescas de naranja, materia prima usada por el gran contenido de aceite esencial y la abundante disponibilidad local. La Fig. A.4 muestra las diversas texturas, por variedad. La taxonomía y sus características morfológicas son detalladas en el cap. 2.



**Figura A.4.** Cáscara fresca de naranja, y sus diversas texturas (Ref.: fotos del autor).

La Tabla A.8 muestra la procedencia y cantidad recolectada de materia prima, que incluye los cálculos respectivos del contenido de humedad.

**Tabla A.8.** Materia prima recolectada, según procedencia, y contenido humedad

Muestra Nº	Ciudad de procedencia	Cáscara de naranja (kg)		CONTENIDO DE HUMEDAD			Variedad y secado
		Húmeda	Seca	(kg)	(%) BH	(m.s / m.h)	
1	Huacho	7.30	3.20	4.10	56.46	0.4354	(1, 2, a)
2	Huacho	7.60	3.40	4.20	55.67	0.4433	
3	Huaral	8.20	3.50	4.70	56.79	0.4321	
4	Huacho	7.90	3.50	4.40	55.80	0.4420	
5	Huacho	10.40	4.60	5.80	55.65	0.4435	
6	Huaral	12.70	5.50	7.20	56.84	0.4316	
7	Huacho	8.80	3.90	4.90	56.00	0.4400	
8	Huaral	9.40	4.20	5.20	55.61	0.4439	
<b>Subtotal Huacho-Huaral</b>		<b>72.30</b>	<b>31.80</b>	<b>40.50</b>	<b>56.10*</b>	<b>0.4390*</b>	
9	Chimbote	9.00	3.90	5.10	56.99	0.4301	(1, 2, a)
10	Chimbote	7.10	3.00	4.10	58.53	0.4147	
11	Chimbote	6.60	2.90	3.70	56.01	0.4399	
12	Chimbote	11.70	5.20	6.50	55.90	0.4410	
13	Chimbote	10.10	4.80	5.30	52.01	0.4799	
14	Chimbote	7.90	3.80	4.10	52.37	0.4763	
15	Chimbote	9.10	4.10	5.00	55.35	0.4465	
16	Chimbote	7.30	3.40	3.90	53.10	0.4690	
17	Chimbote	17.10	7.70	9.40	55.02	0.4498	
<b>Subtotal Chimbote</b>		<b>85.90</b>	<b>38.80</b>	<b>47.10</b>	<b>54.79*</b>	<b>0.4521*</b>	
18	Lima	8.10	2.90	5.20	64.81	0.3519	(2, 3, b)
19	Lima	6.20	2.70	3.50	56.10	0.4390	
20	Lima	5.20	2.20	3.00	57.88	0.4212	
21	Lima	6.00	2.50	3.50	58.12	0.4188	
22	Lima	7.80	3.00	4.80	61.38	0.3862	
23	Lima	6.50	2.40	4.10	63.36	0.3664	
24	Lima	7.70	3.20	4.50	58.24	0.4176	
25	Lima	5.80	2.50	3.30	57.50	0.4250	
<b>Subtotal Lima</b>		<b>53.30</b>	<b>21.40</b>	<b>31.90</b>	<b>59.67*</b>	<b>0.4033*</b>	
<b>Total, y Promedio (*)</b>		<b>211.50</b>	<b>92.00</b>	<b>119.50</b>	<b>56.86*</b>	<b>0.4314*</b>	

Ref.: recolección realizada por autor y colaboradores (2015, 2016). El acopio ha sido de lugares de expendio de jugo de naranja, preseleccionados y coordinado previamente con los proveedores, el material fue segregado en las mejores condiciones de higiene posible y en envases adecuados. Cálculos elaborados por autor. (\*) Valores promedio. Variedades, (1): naranja dulce; (2): naranja agri dulce, (3): naranja agria. Método de secado, (a): secado por convección natural al medio ambiente, (b): secado con estufa.

#### A.4.2 Procedimiento experimental para obtención del aceite esencial

El trabajo experimental, preliminarmente realizado según diagrama de flujo de la Fig. A.5, comprende un tratamiento previo de la materia prima y tres (03) procedimientos para el aislamiento del aceite esencial.

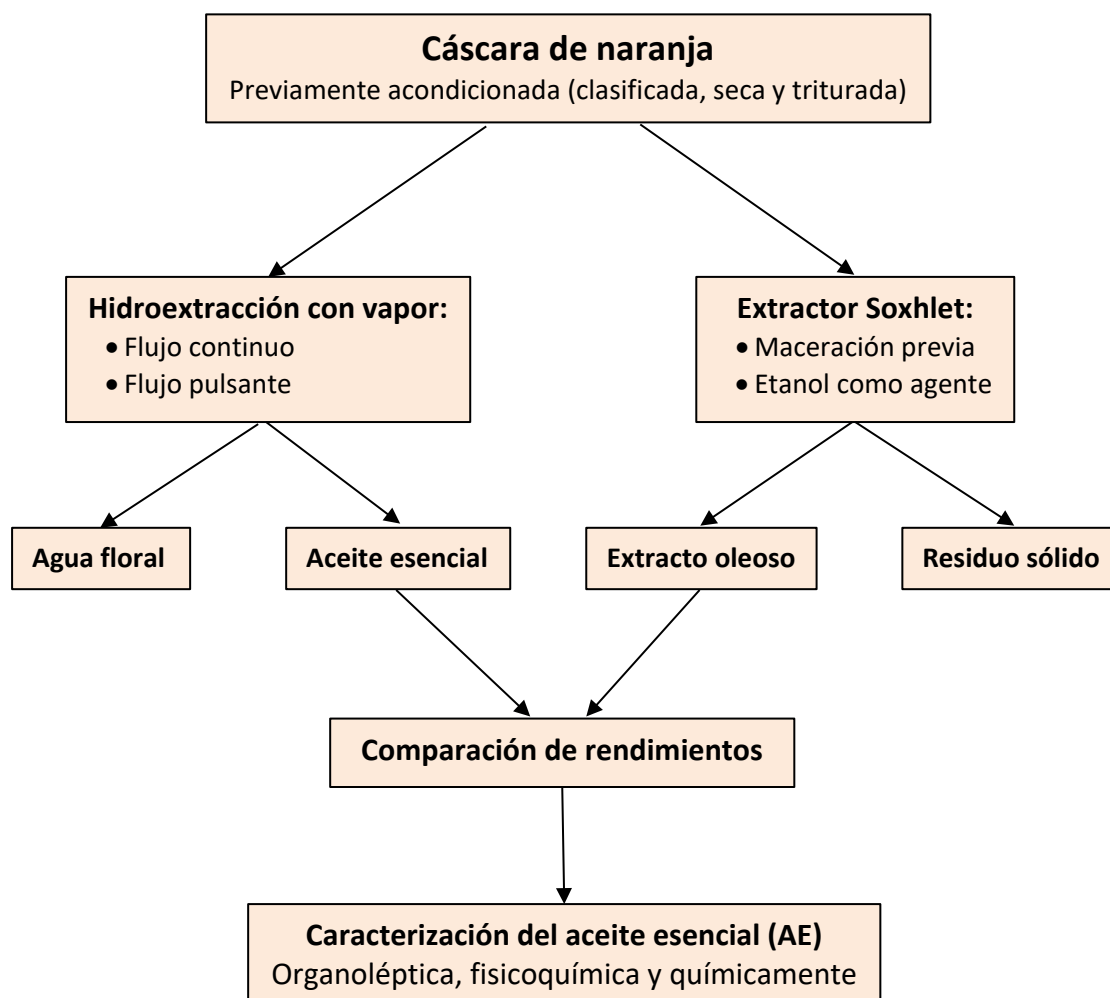
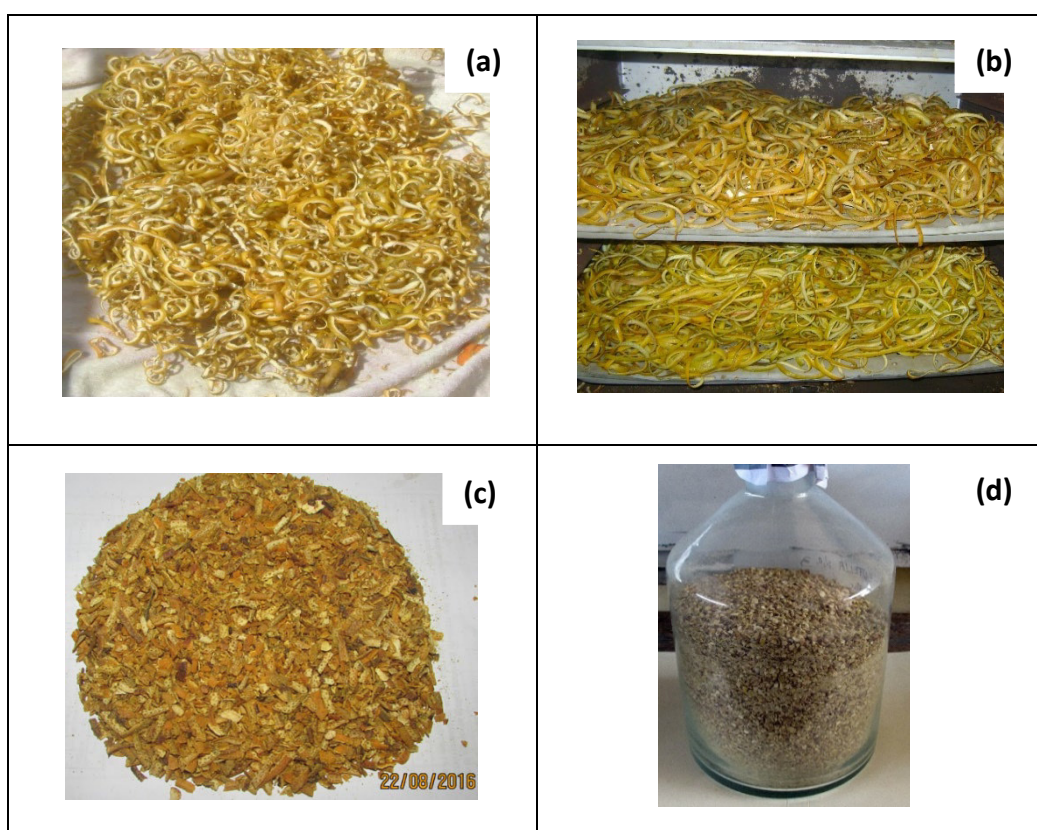


Figura A.5. Diagrama de flujo para obtención de aceite esencial de naranja, (elaboración propia)

#### A.4.3. Tratamiento de la materia prima

Las cáscaras de naranja recolectadas son sometidas a un conjunto de operaciones para lograr que alcance un estado óptimo requerido para extraer el aceite esencial. Inicialmente, mediante selección manual, de la materia prima recolectada húmeda debe retirarse algunos restos sólidos extraños que pudiera contener (sorbetes de plástico, entre otros), luego es colocada sobre una superficie limpia, para ser secado por convección natural a temperatura ambiente y/o secado por estufa (a 50°C y 4 horas, por lote

aprox.), según sea el caso. Luego es sometido a molienda hasta alcanzar un tamaño de partícula apropiado de 4 a 6 mm aprox. Finalmente es almacenado en envases de vidrio, limpio y bien cerrado, para posterior uso en la extracción del aceite esencial, según sea el método a aplicar. Debe considerarse que la cáscara de naranja seca es muy higroscópica, y también existen pérdidas por volatilización de algunos componentes muy ligeros, por lo que la extracción debe realizarse inmediatamente después de la molienda.



**Figura A.6.** Etapas del tratamiento de la materia prima: (a) secado por convección natural, (b) secado en estufa, (c) cáscara seca y triturada, (d) matriz vegetal tratada, para ser utilizada en extracción de aceite esencial.

(Ref.: fotografías propiedad del autor)

#### A.4.4 Extracción de aceite esencial con equipo Soxhlet

El extractor Soxhlet, inventado por Franz von Soxhlet en 1879, realiza un sinfín de extracciones de manera automática utilizando un solvente afín a la muestra, el cual se evapora y condensa llegando siempre de manera pura al material lipídico, ([https://es.wikipedia.org/wiki/Extractor\\_Soxhlet](https://es.wikipedia.org/wiki/Extractor_Soxhlet)).

El procedimiento experimental, de manera concisa, consiste en:

- **Maceración previa de la matriz vegetal:** *“la maceración es un proceso de transferencia de masa difusiva intra-partícula, donde las moléculas del solvente se difunden lentamente a través de las paredes celulares vegetales que guardan los aceites para arrastrarlos hacia la boca de los poros y poder ser extraídos más fácilmente”, (Palomino-Infante, 2001).*

La matriz vegetal es sometida a maceración con el solvente específico, etanol en este caso, agregado en volúmenes aditivos de 50 mL hasta que una cantidad determinada de materia prima quede completamente húmeda (no inundada), y se deja reposar por un lapso de 3 a 7 días como máximo.

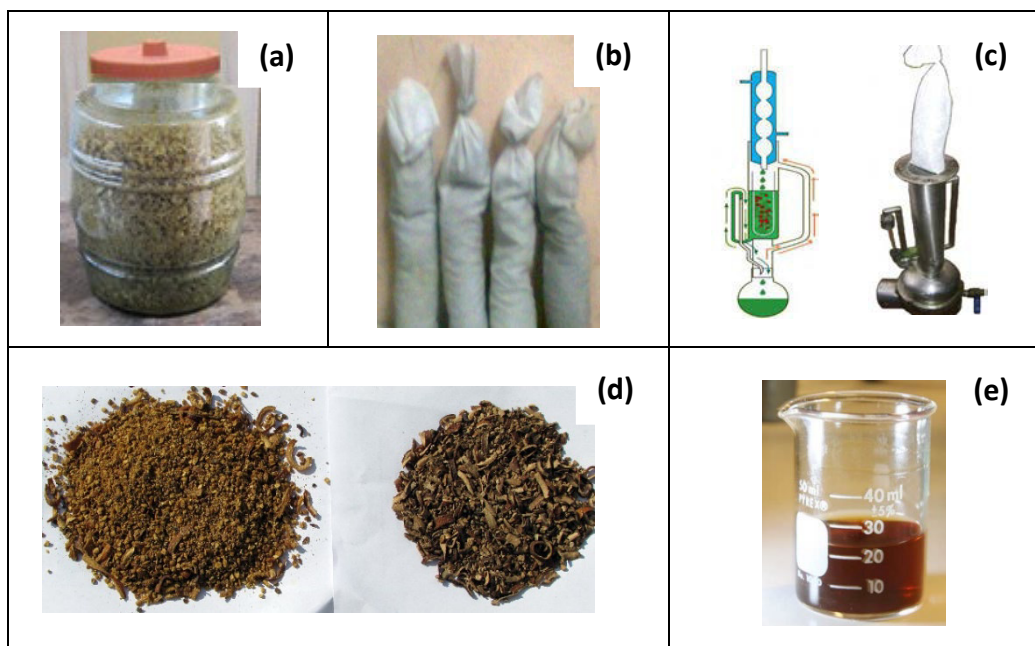
- **Arranque del sistema extractor:** la matriz vegetal macerada, es pesada y agregada al cartucho de extracción, que debe colocarse en la cámara de extracción, luego añadir el solvente etanol por la parte superior hasta cubrir el cartucho y descargarse por el tubo lateral hacia el balón recolector, añadir un 50% en exceso aprox. A continuación, encender el sistema de calentamiento, cuidando que la temperatura del mismo no sobrepase en exceso la temperatura de ebullición del solvente utilizado.
- **Procedimiento de extracción:** Durante la ebullición, vapores del solvente ascienden a través del brazo lateral y son condensados al enfriarse con el líquido refrigerante en la parte superior. El solvente condensado gotea sobre el cartucho que contiene la matriz vegetal compacta, disolviendo el aceite esencial y otros componentes, hasta llenar la cámara de extracción con la solución extraída, y descarga automáticamente por un pequeño tubo lateral el extracto hacia el balón recolector. Este proceso es cíclico, hasta agotar contenido oleoso de la matriz vegetal. El número de descargas del extracto orgánico puede variar en función de la cantidad y calidad de la matriz vegetal. El tiempo del trabajo es de 2 a 3 horas aproximadamente.
- **Etapa final:** el cartucho con la muestra húmeda agotada, es retirado y pesado, dejarlo secar completamente y volverlo a pesar. Debe el extracto tratarse con agente desecante  $\text{MgSO}_4$  para eliminar las posibles trazas de agua, filtrado y eliminar el disolvente por evaporación. Determinar el volumen y masa del extracto obtenido experimentalmente, y finalmente almacenarse en recipiente adecuado para su posterior purificación.

En la extracción con Soxhlet se obtiene una oleorresina de coloración oscura (extracto impuro, observándose que no sólo solubiliza al aceite esencial, sino que además extrae otras sustancias tales como grasas, ceras y pigmentos). En la Tabla A.9, y, Figs. A.7 y A.8 se muestran los resultados experimentales obtenidos.

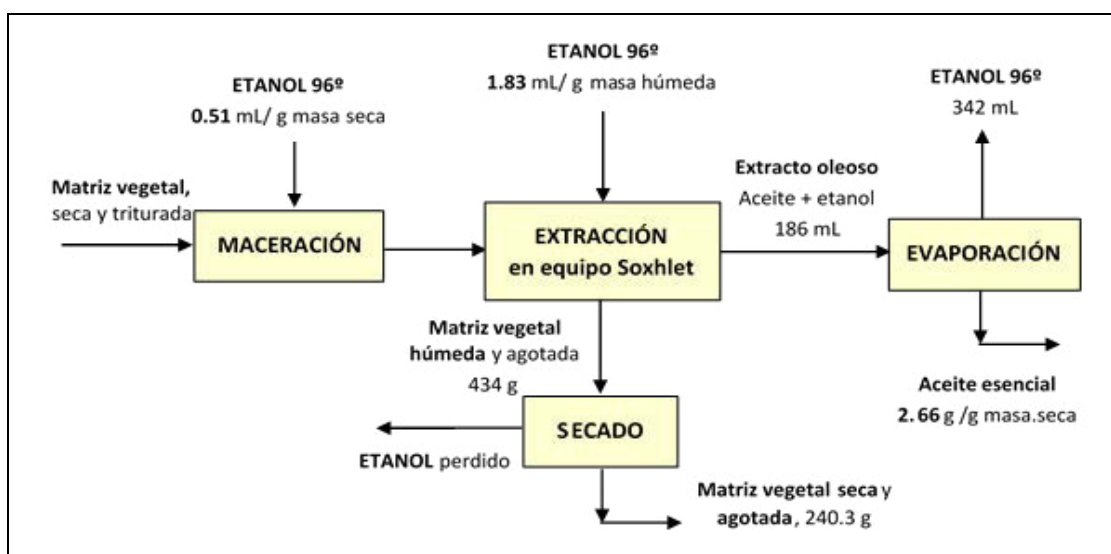
**Tabla A.9.** Extracción del aceite esencial de cáscaras de naranja, usando extractor Soxhlet

PARÁMETRO OPERACIONAL	Unidad Física	cáscaras de naranja seca + etanol 96º GL						
		MV1	MV2	MV3	MV4	MV5	MV6	<MV>
Maceración:								
masa cáscara seca, inicial	g	330.00	330.00	300.00	300.00	250.00	250.00	293.33
volumen de solvente, para maceración	mL	110.00	110.00	150.00	150.00	175.00	175.00	145.00
Ratio maceración (masa-seca / solvente)	g/mL	0.33	0.33	0.50	0.50	0.70	0.70	0.51
Arranque de proceso:								
masa cascara húmeda, inicial	g	420.00	420.00	420.00	420.00	350.00	350.00	396.67
volumen de solvente, para extracción	mL	700.00	700.00	700.00	700.00	750.00	750.00	716.67
Ratio (masa-húmeda / solvente)	g/mL	1.67	1.67	1.67	1.67	2.14	2.14	1.83
Proceso de extracción:								
volumen de extracto (solvente + aceite)	mL	181.00	172.00	290.00	243.00	130.00	100.00	186.00
masa de extracto (solvente + aceite)	g	146.64	144.57	253.45	210.15	110.10	87.00	158.65
densidad de extracto (solvente + aceite)	g/mL	0.8102	0.8405	0.8740	0.8648	0.8469	0.8700	0.8511
volumen de aceite esencial extraído	mL	9.0	10.0	9.0	10.0	10.0	9.0	9.50
masa de aceite esencial extraído	g	7.6	8.0	7.3	8.5	7.8	7.2	7.72
densidad, de aceite esencial extraído	g/mL	0.8444	0.7980	0.8111	0.8450	0.7800	0.8000	0.8131
Rendimiento (% AE / masa.seca)	g/g	2.30	2.422	2.43	2.82	3.12	2.88	2.66
Cálculos e Información complementaria:								
masa cáscara húmeda, agotada	g	453.00	446.80	436.90	489.15	409.10	369.00	434.00
masa solvente absorbido	g	123.00	116.80	136.90	189.15	159.10	119.00	140.66
masa cáscara seca, agotada	g	265.20	261.40	234.40	263.60	212.20	205.30	240.35
masa cáscara seca, perdida	g	64.80	68.60	65.60	36.40	37.80	44.70	52.98
volumen total, solvente utilizado	mL	810.00	810.00	850.00	850.00	925.00	925.00	861.67
volumen solvente, recuperado	mL	405.00	390.00	299.00	275.00	335.00	349.00	342.17
volumen solvente, perdido	mL	405.00	420.00	551.00	575.00	590.00	576.00	519.50
Temperatura, de carga	ºC	16.00	18.00	17.50	17.00	17.50	18.00	17.33
Temperatura operacional máxima.	ºC	90.00	95.00	90.00	95.00	92.50	95.00	92.92
número de ciclos	ciclos	10	13	8	10	10	9	10
tiempo de operación	minutos	120.00	150.00	90.00	100.00	120.00	120.00	116.67

**Ref.:** elaborado por autor (2016); datos obtenidos con extractor Soxhlet a escala banco, ver Fig. 3.5, en UNJFSC. **AE:** aceite esencial. **MV<sub>i</sub>:** valores individuales, para la matriz vegetal "i"; **<MV>:** valores promedio, para la matriz vegetal.



**Figura A.7.** Diversas etapas de la extracción con Soxhlet; (a): matriz vegetal en maceración; (b): cartuchos de extracción, de poliseda blanca, con muestra; (c) equipo extractor Soxhlet; (d): matriz vegetal, antes y después de extracción; (d) Solución extraída, aceite esencial y otros componentes. (Ref.: fotografías propiedad del autor; equipo propiedad de la UNJFSC-FIQyM).



**Figura A.8.** Balance de masa, del proceso de extracción de aceite esencial usando Soxhlet. Ref.: elaborado por autor (2016), con datos promedios de la Tabla A.9.

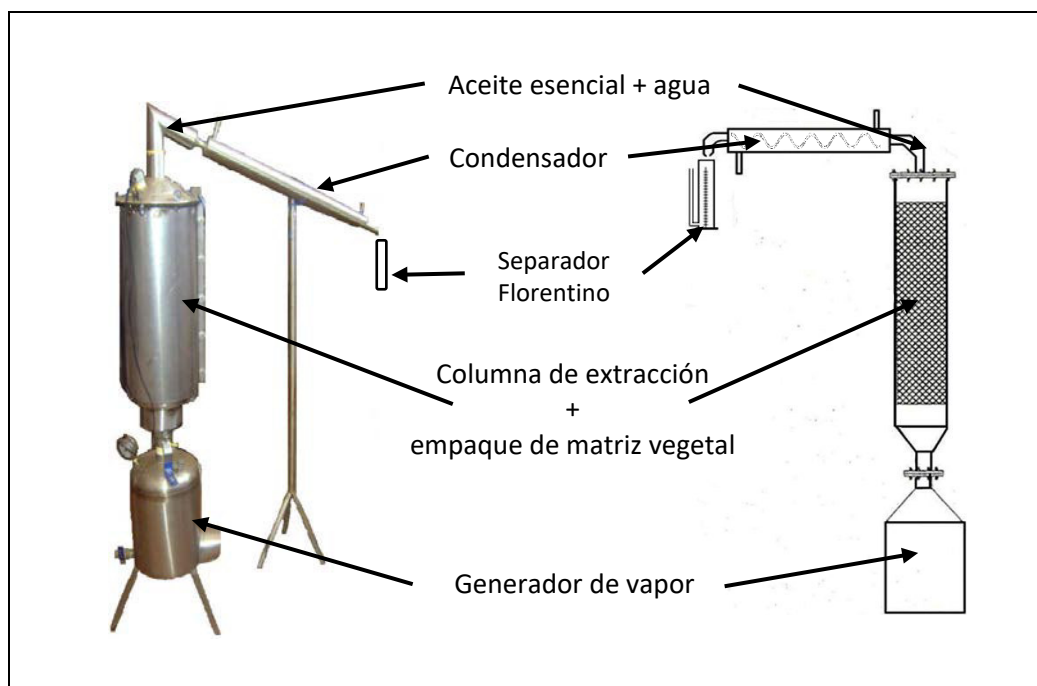
Según la literatura (Guenther, 1948; Chemat, 2015), la extracción con Soxhlet se recomienda utilizarlo a escala de laboratorio porque a nivel industrial resulta muy costoso por la poca cantidad de matriz vegetal que se utiliza, los bajos volúmenes de extracción, cantidad y elevado costo de solventes, y alto consumo de energía.



#### A.4.5 Hidroextracción de aceite esencial por flujo continuo de vapor

*“Cuando se usa vapor saturado, pero la materia no está en contacto con el agua generadora, sino con un reflujo del condensado formado en el interior del destilador y se asumía que el agua era un agente extractor, se le denominó hidroextracción”, (Palomino-Infante y Cerpa-Chávez, 1999).*

El equipo experimental, ver Fig. A.9, consta de: generador de vapor, columna de extracción, condensador y separador florentino. El proceso de extracción es en modo semicontinuo. El condensador funciona en modo continuo, con flujo del refrigerante a contracorriente. La presión del vapor generado es superior a la atmosférica, pero el vapor efluente que extrae al aceite esencial está a la presión atmosférica. El calentamiento de la matriz vegetal es considerado uniforme, la degradación del aceite esencial será eliminada porque el material no tiene ningún contacto ni es recalentado en la columna, se desprecia el reflujo interno del vapor condensado. El separador *florentino*, probeta graduada de 250 mL, no es parte de la unidad de proceso, pero es un medio muy importante para medir el volumen del producto obtenido y separar el aceite esencial del agua floral producida.



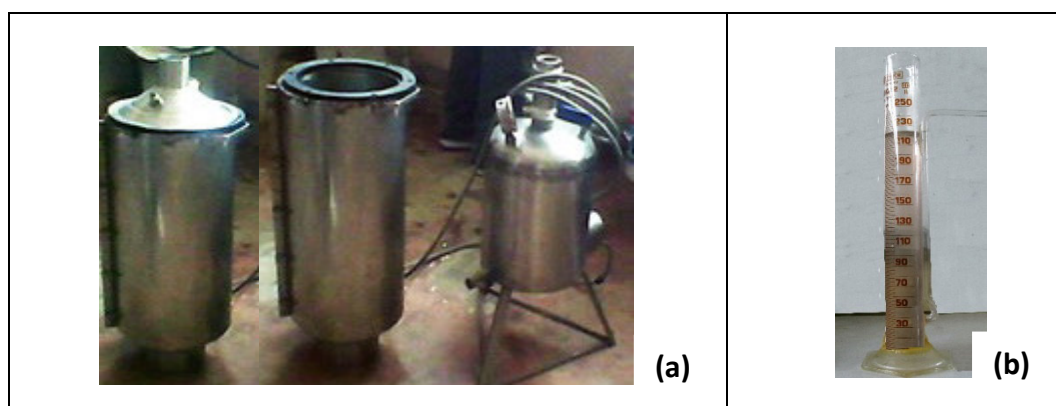
**Figura A.9.** Equipo hidroextractor, (a): de acero inoxidable y, (b): diagrama PFD.

Ref.: elaborado por autor; equipos propiedad de la UNJFSC-FIQyM (Lab. Operaciones Unitarias).

El procedimiento experimental, consiste en:

- **Arranque del sistema extractor:** la matriz vegetal, previamente tratada según la sección A.4.2.1, es pesada y cargada a la columna, donde forma un lecho fijo compacto. El generador de vapor es alimentado con agua desionizada, el volumen de acuerdo a su capacidad. A continuación; encender el sistema de calentamiento, supervisando que la temperatura y presión de vapor generado se encuentren dentro del rango de operación predeterminado.
- **Procedimiento de extracción:** una vez alcanzado un valor de presión suficiente para vencer la resistencia hidráulica del lecho, el vapor de agua es inyectado hacia el lecho compacto mediante un distribuidor interno, a través de una válvula accionada manualmente. Conforme el vapor entra en contacto con el lecho, la matriz vegetal se calienta y va liberando el aceite esencial contenido, y éste a su vez, debido a su alta volatilidad se va evaporando. Al ser soluble en el vapor circundante, es “arrastrado”, corriente arriba hacia el tope de la columna de extracción. La mezcla, vapor saturado y aceite esencial, fluye hacia un *condensador* donde la mezcla es condensada y enfriada, hasta la temperatura ambiental. A la salida del condensador, se obtiene una emulsión líquida inestable, que es almacenada y separada en un decantador o *florentino*. El proceso termina cuando el volumen de aceite esencial acumulado en el decantador no varía con el tiempo, (adaptado de Cerpa, 2007).
- **Etapa final:** una vez finalizada la etapa de agotamiento, la columna debe ser descargada y proceder a pesar el contenido de la matriz vegetal agotada para determinar la cantidad de agua adsorbida. A continuación; el aceite esencial es retirado del *florentino* y almacenado en un recipiente de vidrio de color ámbar para ser almacenado en lugar apropiado. El vapor condensado acompañante del aceite esencial y que también se obtiene en el *florentino*, es llamado “*agua floral*”, y posee una pequeña concentración de los compuestos solubles del aceite esencial, lo cual le otorga un ligero aroma, semejante al aceite obtenido. Finalmente; el *hidroextractor* debe ser limpiado y cargado nuevamente con matriz vegetal, para iniciar una nueva operación.

En la hidroextracción con flujo continuo de vapor se obtiene una emulsión con una gran cantidad de “*agua floral*” y mínimo contenido de aceite; ver Fig. A.10. Asimismo, en la Tabla 4.2 son mostrados los resultados experimentales obtenidos, a pesar del incremento de la presión los rendimientos fueron muy bajos, por las limitaciones operacionales y del diseño del equipo.



**Figura A.10.** Hidroextracción del aceite, por arrastre de flujo continuo de vapor; (a): Hidroextractor desmontado; (b) florentino con emulsión extraída.

Ref.: fotografías propiedad del autor; equipo hidroextractor del LOU-FIQyM-UNJFSC

**Tabla A.10.** Extracción del aceite esencial de naranja mediante flujo continuo de vapor

PARÁMETRO OPERACIONAL	Unidad Física	Presión de vapor generado (bar)				
		1	2	3	4	Promedio
Arranque de proceso:						
Masa cascara seca, inicial	g	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
Volumen de agua, calderín	L	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
Ratio (agua / masa_seca)	L/g	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009
Proceso de extracción:						
volumen destilado (agua floral + AE)	mL	960.00	940.00	1050.00	887.00	959.25
volumen de agua floral	mL	950.00	928.00	1037.00	872.00	946.75
volumen de aceite esencial	mL	10.0	12.0	13.0	15.0	12.50
masa de aceite esencial	g	8.45	9.98	10.94	12.52	10.47
densidad, de aceite esencial	g/mL	0.8450	0.8317	0.8415	0.8347	0.8382
Rendimiento (% AE / masa.seca)	g/g	0.8450	0.9980	1.0940	1.2520	1.0473
Masa cáscara húmeda, agotada	g	1160.0	1100.0	1200.0	1090.0	1137.5
masa solvente absorbido	g	160.0	100.0	200.0	90.0	137.5
Tiempo de operación	minutos	60.00	80.00	90.00	90.00	80.00

**Referencia:** elaborado por autor (2016); obtenidos con hidroextractor a escala banco, ver Fig. 3.7, en UNJFSC.

#### A.4.6 Extracción de aceite esencial mediante flujo pulsante de vapor

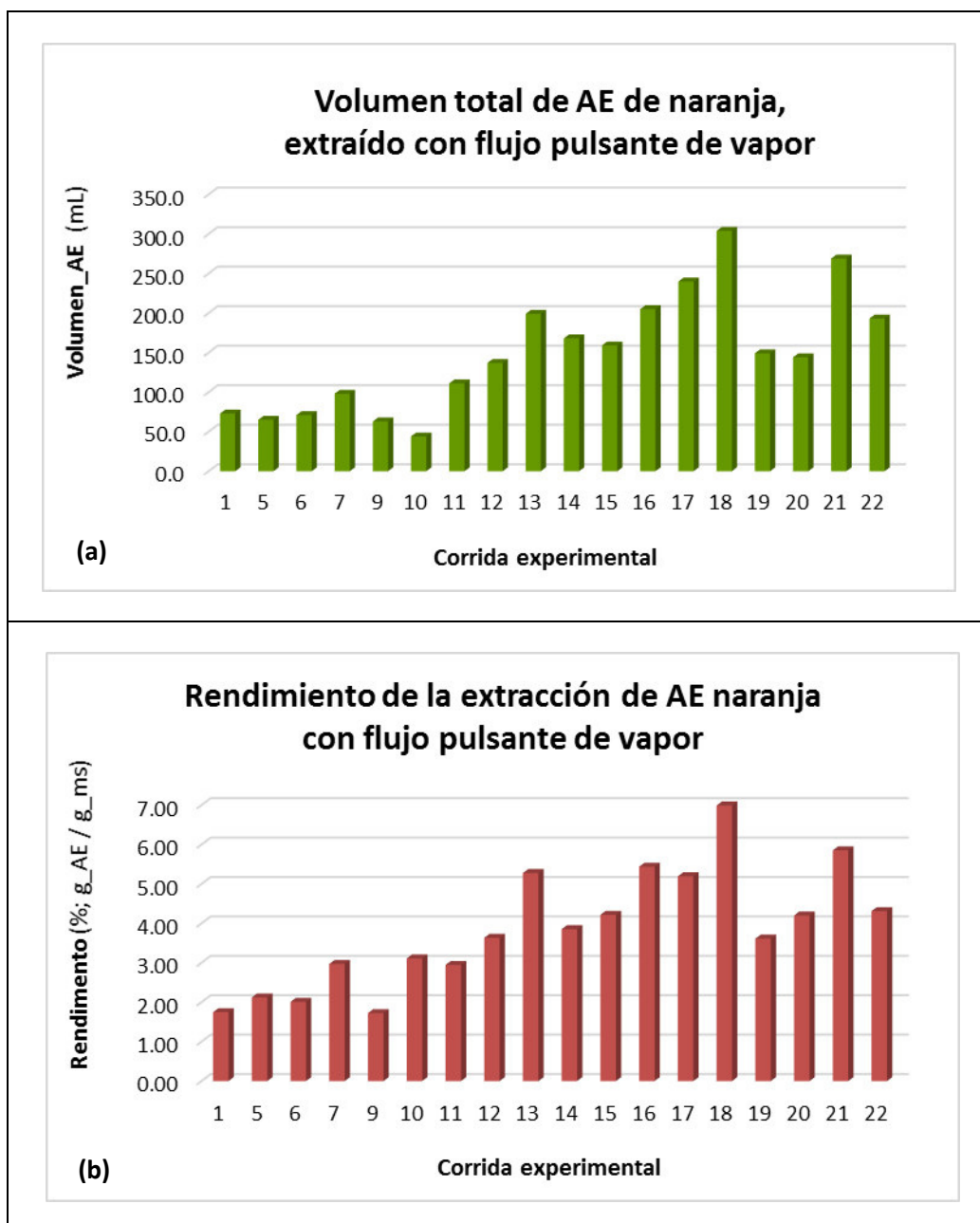
Es realizado en una unidad experimental construida a escala banco, de acero inoxidable SS-304, con los accesorios e instrumentos adecuados; está constituido por cuatro componentes principales: (1) rehervidor o calderín; (2) tanque de almacenamiento de vapor; (3) columna de aislamiento pulsado; y, (4) condensador. En la literatura especializada (Palomino; 2016), se puede encontrar los detalles técnicos del equipo, y del procedimiento experimental, (**Nota.-** Sin autorización para reproducir, solo citar). La Tabla A.11 muestra los resultados globales, para las diversas muestras de materia prima.

**Tabla A.11.** Resultados globales de la extracción de AE de naranja, con flujo pulsante de vapor

Corr. N°	N° de pulsos	tiempo (min)*	Volumen (mL)		Matriz vegetal (g)		Humedad absorbida (g)	Lixiv. (mL)	Presión calderín (bar)	Rendim. % (g/g) (EO/ms)
			Agua floral	Aceite esencial	masa seca	masa húmeda				
1	7	14	2647.0	73.0	3548.0	3942.0	394.0	159.0	10.0 - 8.0	1.7404
5	7	14	1936.0	65.0	2600.0	3300.0	700.0	70.00	12.0 - 8.0	2.1148
6	8	16	2051.0	71.0	3000.0	3500.0	500.0	155.0	12.0 - 8.0	2.0020
7	9	18	2265.0	98.0	2800.0	3800.0	1000.0	170.0	12.0 - 8.0	2.9607
9	6	12	1832.0	63.0	3100.0	3800.0	700.0	90.0	10.0 - 8.0	1.7191
10	6	12	1451.0	44.0	1200.0	1750.0	550.0	45.0	12.0 - 8.0	3.1016
11	9	18	2107.0	111.0	3200.0	3600.0	400.0	84.0	14.0 - 8.0	2.9342
12	8	16	1957.0	137.0	3200.0	3600.0	400.0	80.0	12.0 - 8.0	3.6215
13	11	20	2754.0	199.0	3200.0	3580.0	380.0	95.0	14.0 - 6.0	5.2604
14	7	14	1820.0	168.0	3700.0	4200.0	500.0	110.0	14.0 - 8.0	3.8408
15	10	20	2282.0	159.0	3200.0	3700.0	500.0	198.0	14.0 - 8.0	4.2031
16	8	16	1828.0	205.0	3200.0	3800.0	600.0	210.0	14.0 - 8.0	5.4190
17	9	18	1809.0	240.0	3920.0	4912.0	992.0	118.0	14.0 - 8.0	5.1790
18	7	14	1956.0	304.0	3690.0	4185.0	495.0	82.00	14.0 - 8.0	6.9689
19	5	10	1130.0	149.0	3500.0	3875.0	375.0	78.00	14.0 - 8.0	3.6011
20	9	18	2226.0	144.0	2910.0	3780.0	870.0	145.0	14.0 - 6.0	4.1859
21	9	18	1793.0	269.0	3900.0	4400.0	500.0	105.0	14.0 - 11.	5.8345
22	8	16	1862.0	193.0	3800.0	4350.0	550.0	140.0	14.0 - 6.0	4.2963
Prom.	8	15.8	1983.7	149.6	3203.8	3781.9	578.1	118.6	9.4	3.8324
MÁX.	11.0	20.0	2754.0	304.0	3920.0	4912.0	1000.0	210.0	14.0	6.9689
MÍN.	5.0	10.0	1130.0	44.0	1200.0	1750.0	375.0	45.0	6.0	1.7191

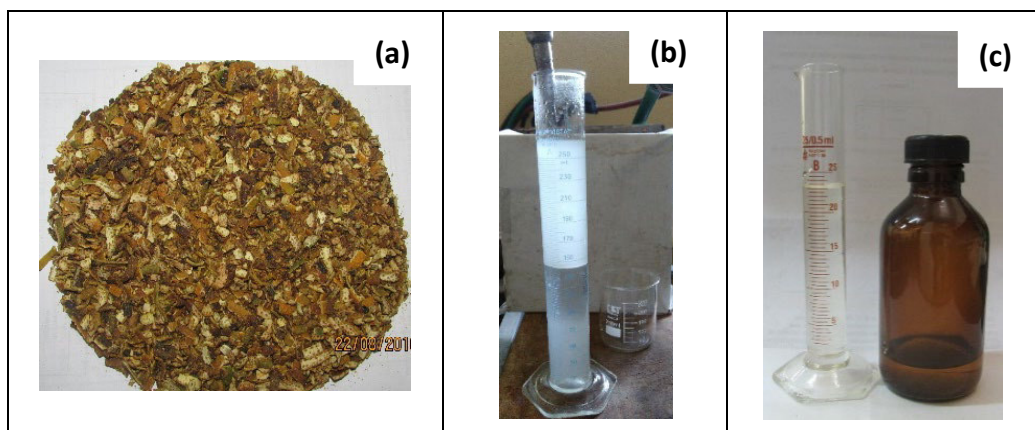
**Referencia:** elaborado por autor (2016, 2017); (\*) incluye tiempo de relajación de 60 segundos, entre cada pulso.  
 Datos obtenidos en unidad de hidroextracción a escala banco, Laboratorio planta piloto FQIQ-UNMSM.

Asimismo, en las Fig. A.11, a y b, son mostrados el volumen total obtenido y el rendimiento del proceso de extracción del aceite, para cada corrida experimental.



**Figura A.11.** Resultados globales de la extracción del AE de cáscaras de naranja, con flujo pulsante de vapor; (a): volumen total obtenido de AE, (b): rendimiento del proceso. Ref.: elaborado por autor (2017), datos de Tabla A.11.

Las fluctuaciones en los resultados del rendimiento, en un tango razonable, puede interpretarse debido a que la materia prima no es homogénea en cuanto a la variedad de naranja utilizada y origen (ver Tabla A.8), el estado de madurez y condiciones físicas (por ejemplo, tamaño y color de la cáscara); otros factores a considerar pueden ser: el tamaño de las partículas que constituyen la matriz vegetal, y el contenido de humedad.



**Figura A.12.** Aislamiento de aceite esencial por flujo pulsante de vapor; (a): matriz vegetal antes de la extracción; (b) emulsión en florentino separador; (c): aceite esencial extraído. (Ref.: fotografías del autor).

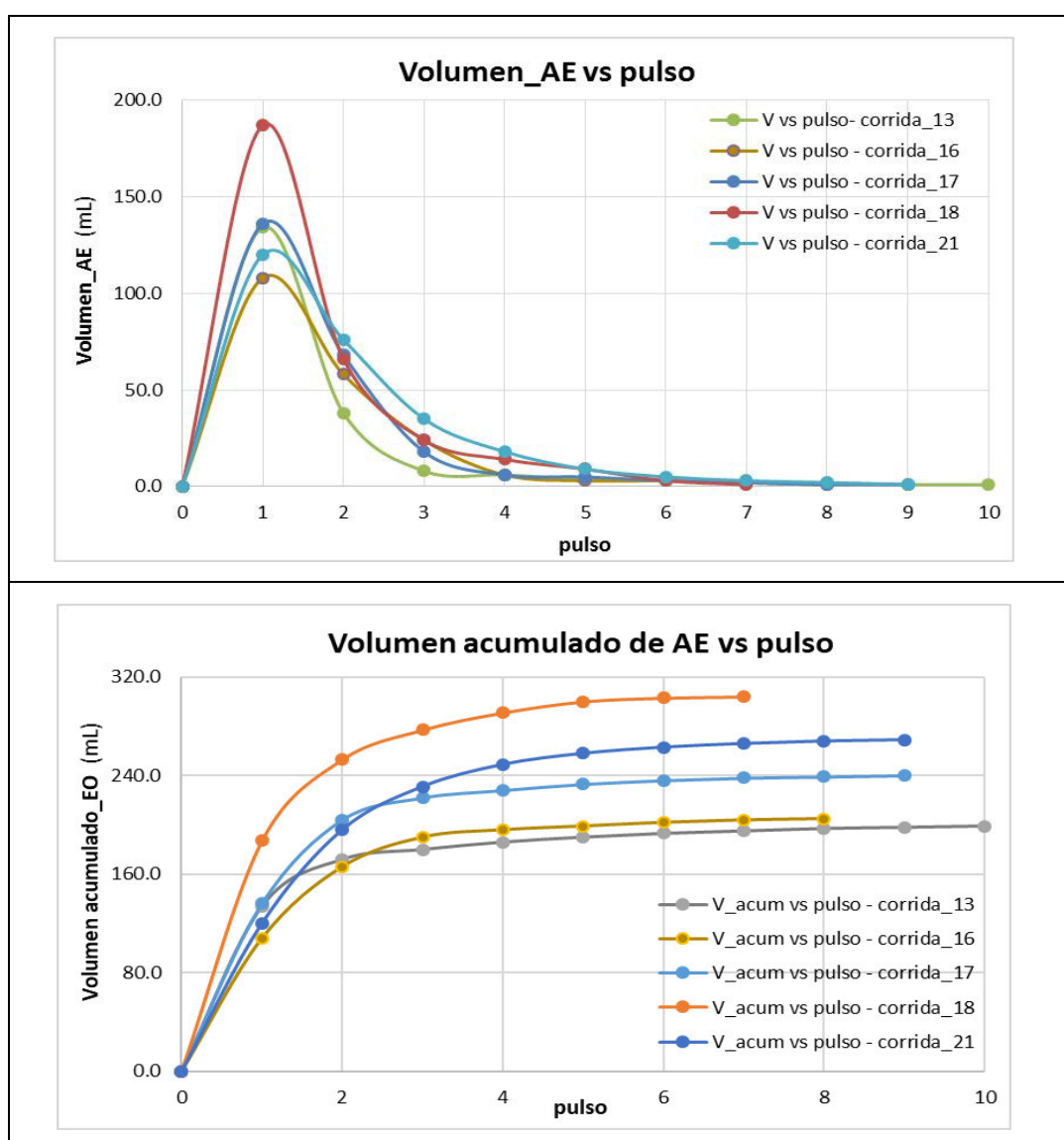
**Tabla A.12.** Eficiencia relativa y el rendimiento global, por pulso

pulso Nº	tiempo (min)*	Corrida experimental 18				Corrida experimental 21			
		Vol. (mL)	V. acum.	Er (% v/v)	Y (% g/g)	Vol. (mL)	V. acum.	Er (% v/v)	Y (% g/g)
0	0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.0	0.0	0.00	0.0000
1	1	187.0	187.0	61.51	4.2868	120.0	120.0	44.61	2.6028
2	2	66.0	253.0	21.71	5.7998	76.0	196.0	28.25	4.2512
3	3	24.0	277.0	7.89	6.3500	35.0	231.0	13.01	5.0103
4	4	14.0	291.0	4.61	6.6709	18.0	249.0	6.69	5.4007
5	5	9.0	300.0	2.96	6.8772	9.0	258.0	3.35	5.5960
6	6	3.0	303.0	0.99	6.9460	5.0	263.0	1.86	5.7044
7	7	1.0	<b>304.0</b>	0.33	<b>6.9689</b>	3.0	266.0	1.12	5.7695
8	8	-	-	-	-	2.0	268.0	0.74	5.8129
9	9	-	-	-	-	1.0	<b>269.0</b>	0.37	<b>5.8345</b>
<b>Total</b>		<b>304.0</b>		<b>100.00</b>		<b>269.0</b>		<b>100.00</b>	

Ref.: elaborado por autor (2017). (\*) No considera el tiempo de relax, incluido en datos globales de la Tabla A.11.

Las Ecs. 3.15 y 3.16 fueron utilizadas para los cálculos de rendimiento, los resultados mostrados corresponden a los valores máximos alcanzados (Chimbote: 18; Huacho-Huaral: 21). Análogamente se hizo los cálculos para demás muestras, cuyos perfiles correspondientes pueden visualizarse en la Fig. A.12, a y b.

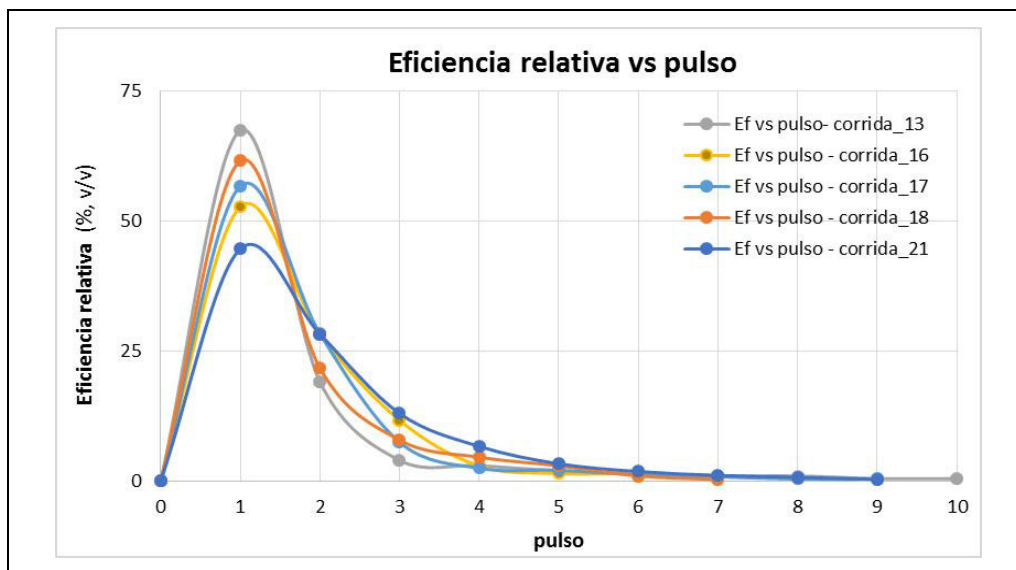
La Fig. A.13 muestra los perfiles del volumen discreto y del volumen acumulado, de AE obtenido mediante flujo pulsado de vapor; observándose en todos los casos que el mayor volumen discreto se obtiene en el primer pulso (fuerza motriz por potencia termo-mecánica) y el agotamiento del AE empieza a partir del sexto pulso, comportamiento casi constante por agotamiento del contenido de aceite en la matriz vegetal, ratificando el comportamiento asintótico en el perfil de volumen discreto. La interpretación de este comportamiento, puede ser porque la matriz vegetal incrementa su humedad a medida que aumenta el número de pulsos, debido principalmente a la condensación capilar, siendo más difícil el tránsito del vapor pulsado en el interior del lecho de la matriz vegetal, agotando el contenido de AE.



**Figura A.13.** Perfiles del volumen discreto y volumen acumulado del aceite esencial (AE) de cáscaras de naranja, extraído con flujo pulsante de vapor.

Ref.: elaborado por autor (2017), con datos de Tabla A.12.

La Fig. A.14 muestra que aprox. el 95% del AE contenido en la matriz vegetal es extraído, con los primeros 4 pulsos de vapor aplicados, en corridas representativas.



**A.4.6.1 Parámetros cinéticos en la extracción con flujo pulsado de vapor.-** la Tabla A.13 reporta la evolución de la concentración del aceite esencial y su velocidad de cambio, en función del tiempo discreto. Los datos de la Tabla A.12 y las Ecs. 3.13, 3.14 y 3.17, fueron utilizadas para los cálculos.

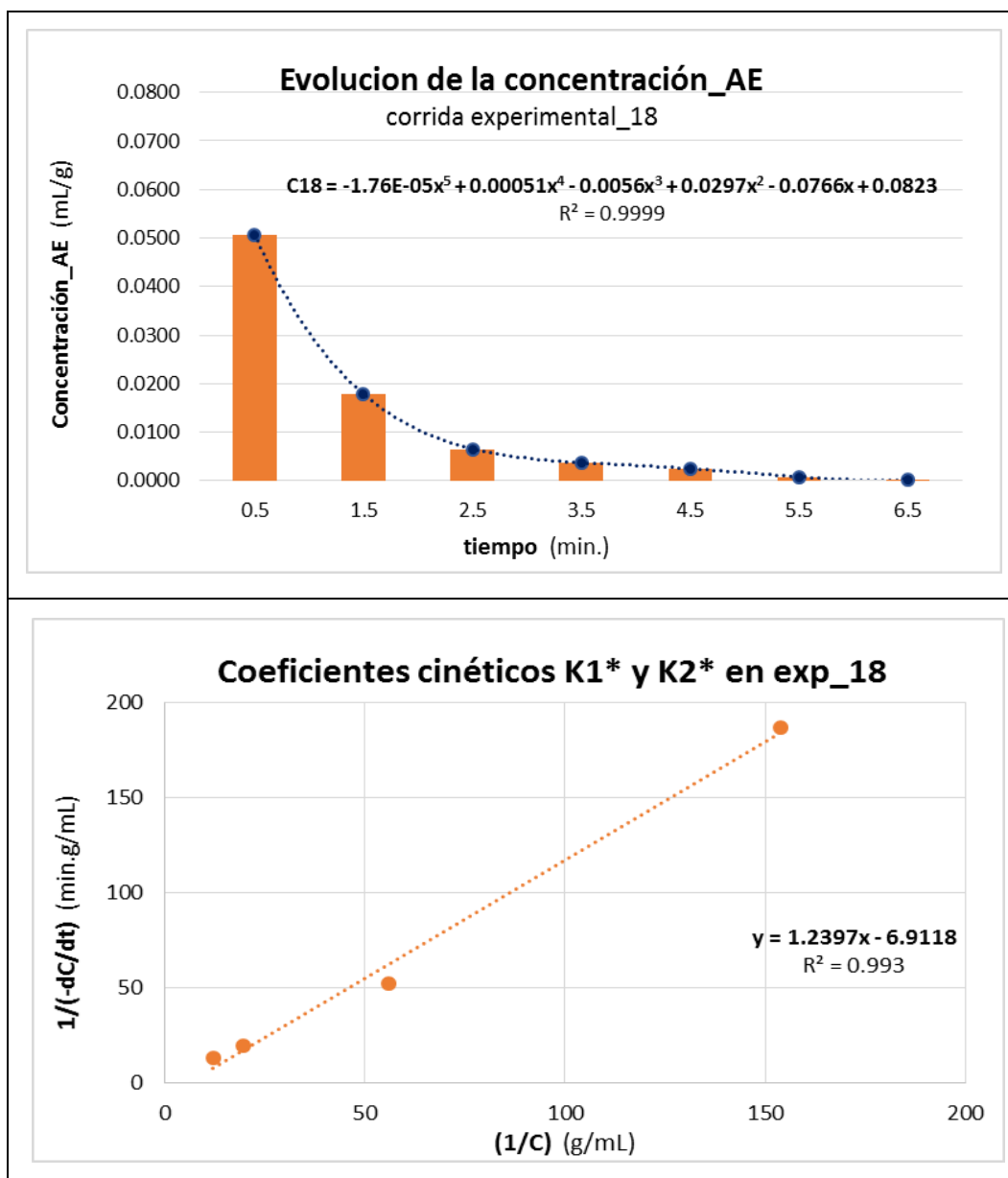
**Tabla A.13.** Evolución de la concentración, y su velocidad de cambio, del AE recolectado

pulso Nº	tiempo (min)*	Corrida experimental_18						Corrida experimental_21			
		$\langle V \rangle^*$ (mL)	C(t) (mL/g)	(-dC/dt)	(1/C)	$\frac{1}{(-dC/dt)}$	$\langle V \rangle^*$ (mL)	C(t) (mL/g)	(-dC/dt)	(1/C)	$\frac{1}{(-dC/dt)}$
0	0.0	0.0	0.0824	0.0766	12.1	13.05	0.0	0.0690	0.0727	14.5	13.75
1	0.5	187.0	0.0507	0.0509	19.7	19.67	120.0	0.0308	0.0422	32.5	23.67
2	1.5	66.0	0.0179	0.0191	55.9	52.39	76.0	0.0195	0.0104	51.3	96.47
3	2.5	24.0	0.0065	0.0054	153.8	186.67	35.0	0.0090	0.0019	111.4	520.76
4	3.5	14.0	0.0038	0.0015	263.6	665.55	18.0	0.0046	0.0029	216.7	344.48
5	4.5	9.0	0.0024	0.0015	410.0	675.67	9.0	0.0023	0.0043	433.3	229.89
6	5.5	3.0	0.0008	0.0014	1230.0	740.13	5.0	0.0013	0.0023	780.0	427.41
7	6.5	1.0	0.0003	-0.0007	3690.0	-1397.84	3.0	0.0008	-0.0020	1300.0	-498.22
8	7.5	-	-	-	-	-	2.0	0.0005	-0.0025	1950.0	-395.69
9	8.5	-	-	-	-	-	1.0	0.0003	0.0120	3900.0	83.44
Total		304.0					269.0				

Ref.: elaborado por autor (2017). (\*) Considerando que el volumen discreto  $\langle V \rangle$  corresponde al tiempo medio en cada pulso. Se aplica el método diferencial y correlaciones polinómicas para los cálculos de  $(dC/dt)$ , ver Fig. A.15. Análogamente, se hizo cálculos para las demás corridas experimentales.



En la Fig. A.15 se observa el perfil polinómico de evolución de la concentración del AE y el perfil lineal para obtener sus respectivos coeficientes cinéticos.



**Figura A.15.** Perfiles, de la concentración y de los coeficientes cinéticos, para la corrida experimental 18. Ref.: Elaborado por autor (2017), con datos de la Tabla A.13.

De los resultados, Fig. A.15 y Tabla A.14, puede afirmarse que el modelo de adsorción de Langmuir predice muy bien la velocidad de aislamiento del aceite esencial, que hasta el pulso 4 es constante y donde se ha extraído casi el 95% de aceite, porque inicialmente la superficie de las cáscaras es homogénea y puede adsorber fácilmente una molécula de aceite. Cuando todos los sitios de dichas

moléculas son ocupados por las del vapor condensado ya no es posible continuar la extracción (sistema saturado), y esto se observa por el comportamiento asintótico a partir de dicho pulso de quiebre. En la Tabla A.14 se proporciona valores obtenidos para los coeficientes  $K_1^*$ ,  $K_2^*$ ,  $k_1$  y  $k_2$ , correspondientes a cada corrida experimental.

**Tabla A.14.** Coeficientes cinéticos calculados para la extracción pulsada

Parámetro calculado	Valores calculados por corrida experimental					Valores promedio
	corr_13	corr_16	corr_17	corr_18	corr_21	
<b>R_correlación</b>	<b>0.9968</b>	<b>0.9693</b>	<b>0.9936</b>	<b>0.9930</b>	<b>0.9876</b>	<b>0.9881</b>
<b><math>K_1^*</math> (min.)</b>	0.4561	0.3794	0.9206	1.2397	1.6444	<b>0.9280</b>
<b><math>K_2^*</math> (min.g/mL)</b>	15.4610	25.385	6.9301	-6.9118	-10.013	<b>6.1703</b>
<b><math>k_1</math> (min.<sup>-1</sup>)</b>	2.1925	2.6357	1.0862	0.8066	0.6081	<b>1.4659</b>
<b><math>k_2</math> (g/mL)</b>	33.8983	66.9083	7.5278	-5.5754	-6.0892	<b>19.3340</b>

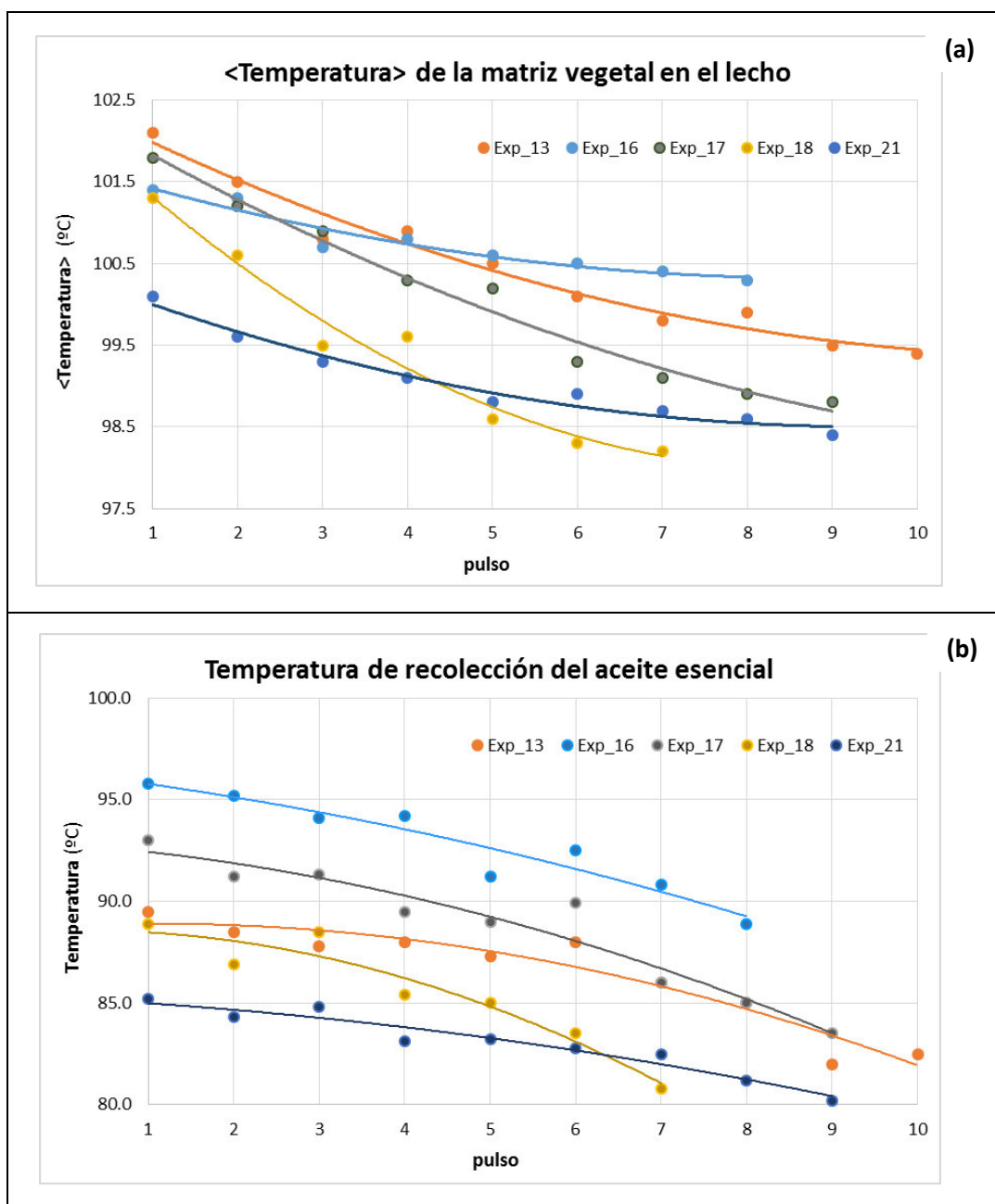
Ref. elaborado por autor (2017), con datos de la Tabla A.13 y de correlaciones similares a las obtenidas en la Fig. A.14 y Ec. 3.17.

**Tabla A.15.** Datos experimentales de Temperatura, de la matriz vegetal y del AE recolectado

pulso Nº	Experimento_13		Experimento_16		Experimento_17		Experimento_18		Experimento_21	
	T_mv (°C)	T_AE (°C)	T_mv (°C)	T_AE (°C)	T_mv (°C)	T_AE (°C)	T_mv (°C)	T_AE (°C)	T_mv (°C)	T_AE (°C)
<b>0</b>	19.2	-	20.9	-	18.3	-	25.1	-	28.7	-
<b>1</b>	102.1	88.5	101.4	95.8	101.8	93.0	101.3	88.9	100.1	85.2
<b>2</b>	101.5	88.5	101.3	95.2	101.2	91.2	100.6	86.9	99.6	84.3
<b>3</b>	100.8	87.0	100.7	94.1	100.9	91.3	99.5	88.5	99.3	84.8
<b>4</b>	100.9	82.0	100.8	94.2	100.3	89.5	99.6	85.4	99.1	83.1
<b>5</b>	100.5	85.0	100.6	91.2	100.2	89.0	98.6	85.0	98.8	83.2
<b>6</b>	100.1	80.0	100.5	92.5	99.3	89.9	98.3	83.5	98.9	82.8
<b>7</b>	99.8	88.0	100.4	90.8	99.1	86.0	98.2	80.8	98.7	82.5
<b>8</b>	99.9	87.3	100.3	88.9	98.9	85.0	-	-	98.6	81.2
<b>9</b>	99.5	85.0	-	-	98.8	83.5	-	-	98.4	80.2
<b>10</b>	99.4	88.0	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Promed.</b>	<b>100.5</b>	<b>85.9</b>	<b>100.8</b>	<b>92.8</b>	<b>100.1</b>	<b>88.7</b>	<b>99.4</b>	<b>85.6</b>	<b>99.1</b>	<b>83.0</b>
<b>Min</b>	<b>99.4</b>	<b>80</b>	<b>100.3</b>	<b>88.9</b>	<b>98.8</b>	<b>83.5</b>	<b>98.2</b>	<b>80.8</b>	<b>98.4</b>	<b>80.2</b>
<b>Max</b>	<b>102.1</b>	<b>88.5</b>	<b>101.4</b>	<b>95.8</b>	<b>101.8</b>	<b>93.0</b>	<b>101.3</b>	<b>88.9</b>	<b>100.1</b>	<b>85.2</b>
<b>DT</b>	<b>2.7</b>	<b>8.5</b>	<b>1.1</b>	<b>6.9</b>	<b>3.0</b>	<b>9.5</b>	<b>3.1</b>	<b>8.1</b>	<b>1.7</b>	<b>5.0</b>

Ref. elaborado por autor (2017). Datos experimentales obtenidos en Lab. Investigación planta piloto de la FQIQ-UNMSM.  
T\_mv: Temperatura media de la matriz vegetal en el lecho; T\_AE: temperatura de recolección del aceite esencial.

La Tabla A.15 reporta datos, para las diversas corridas experimentales y por cada pulso, de la temperatura de la matriz vegetal y la temperatura de recolección del aceite esencial. Asimismo, muestra los correspondientes valores promedio de temperatura. Los perfiles de temperatura, de la matriz vegetal y del aceite, para cada corrida experimental, pueden visualizarse en la Fig. A.16.



**Figura A.16.** Perfiles de temperatura; (a): de la matriz vegetal, y (b): del aceite esencial recolectado, para cada corrida experimental. Ref.: elaborado por autor (2017), con datos de la Tabla A.15. Cada pulso tiene una duración de 60 segundos.

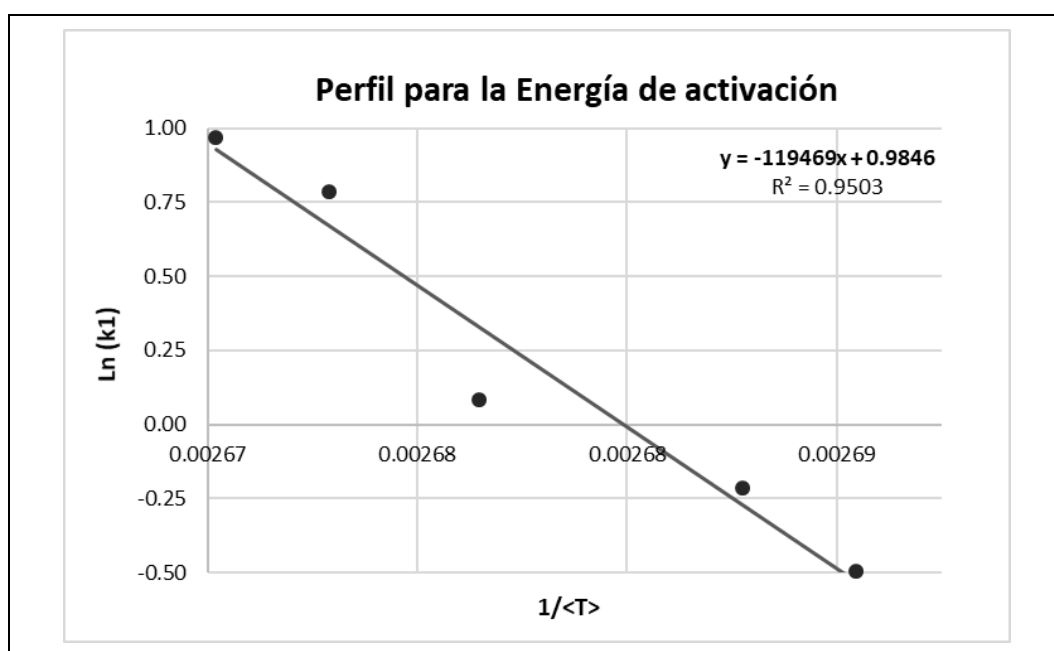
**A.4.6.2 Energía de activación y entalpía de adsorción.-** Las ecuaciones de Arrhenius (Ec. 3.20) y de Van't Hoff (Ec. 3.21) son la base para evaluar el efecto de la temperatura, de la matriz vegetal en el lecho, sobre la velocidad de aislamiento del aceite esencial. Para calcular la energía de activación y la entalpía de adsorción, se utiliza valores promedio de temperatura de la matriz vegetal,  $\langle T \rangle$  por corrida experimental de la Tabla A.15, y que están relacionados con los coeficientes  $k_1$  de la Tabla A.14.

**Tabla A.16.** Temperatura promedio, de la matriz vegetal, en el lecho

Exp. Nº	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\text{Ln}(k_1)$	$\langle T \rangle$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\langle T \rangle$ (K)	$1 / \langle T \rangle$ ( $\text{K}^{-1}$ )
21	0.6081	-0.49742	99.1	372.25	0.002686
18	0.8066	-0.21493	99.4	372.55	0.002684
17	1.0862	0.08269	100.1	373.25	0.002679
13	2.1925	0.78504	100.5	373.65	0.002676
16	2.6357	0.96915	100.8	373.95	0.002674

Ref.: Elaborado por autor (2017), con los datos de la Tablas A.14 y A.15.

La energía de activación  $E_a$  aparente y el factor de frecuencia  $k_o$ , son obtenidos con datos de la Tabla A.16 y la Ec. 3.20, el perfil puede observarse en la Fig. A.17.



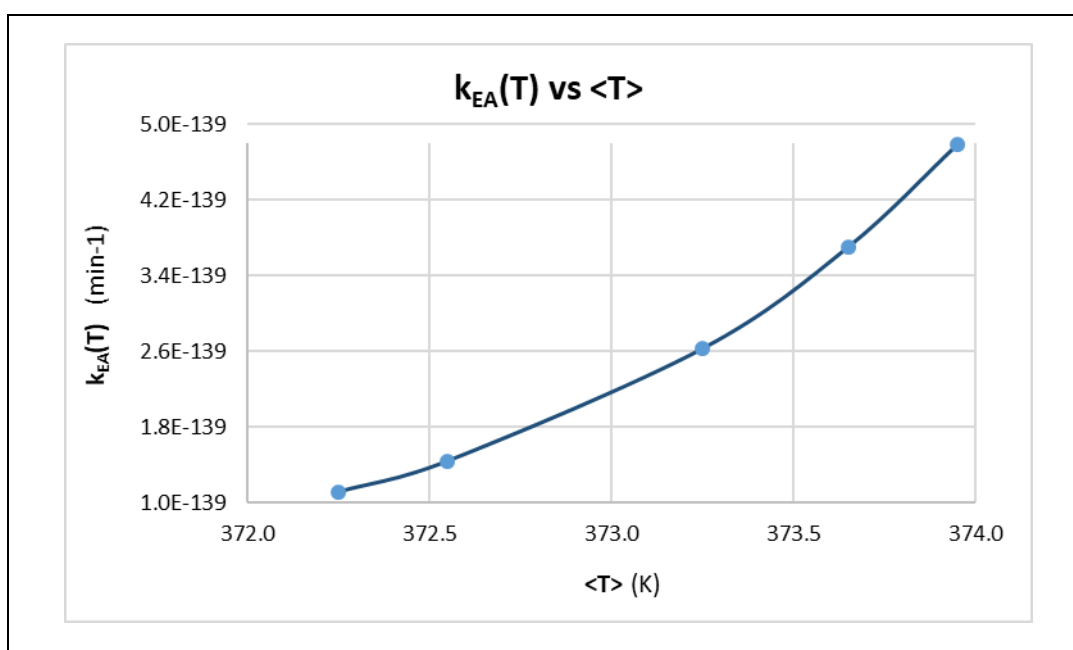
**Figura A.17.** Perfil para la energía de activación aparente, en la extracción de aceite esencial con flujo pulsado. Ref.: elaboración propia (2017), con datos de la Tabla A.16.

Los resultados reportados en la Tabla A.16 y Fig. A.17, obtenidos de información experimental, confirman la interrelación de la temperatura de la matriz vegetal sobre la energía de activación. Además, la velocidad de aislamiento del aceite esencial, es un proceso inducido térmica y molecularmente, que también puede considerarse como una adsorción física. Por tanto, utilizando simultáneamente las Ecs. 3.20 y 3.21, se obtienen los valores que se muestran en las Tablas A.17 y A.18, y, Figs. A.18 y A.19, que ratifican los criterios fenomenológicos asumidos.

**Tabla A.17.** Efecto de la temperatura promedio de la matriz vegetal en el lecho sobre la constante de velocidad de aislamiento.

Exp. N°	$\langle T \rangle$ (K)	$(1/\langle T \rangle)^2$ (K <sup>-2</sup> )	$k_{EA}(T)$ (min <sup>-1</sup> )	$\ln k_{EA}(T)$	$\left( -\frac{\partial \ln k(T)}{\partial T} \right)$
21	372.25	7.2166E-06	1.112E-139	-319.9529	-0.8620
18	372.55	7.2049E-06	1.440E-139	-319.6945	-0.8606
17	373.25	7.1779E-06	2.628E-139	-319.0931	-0.8574
13	373.65	7.1626E-06	3.702E-139	-318.7504	-0.8555
16	373.95	7.1511E-06	4.785E-139	-318.4939	-0.8541

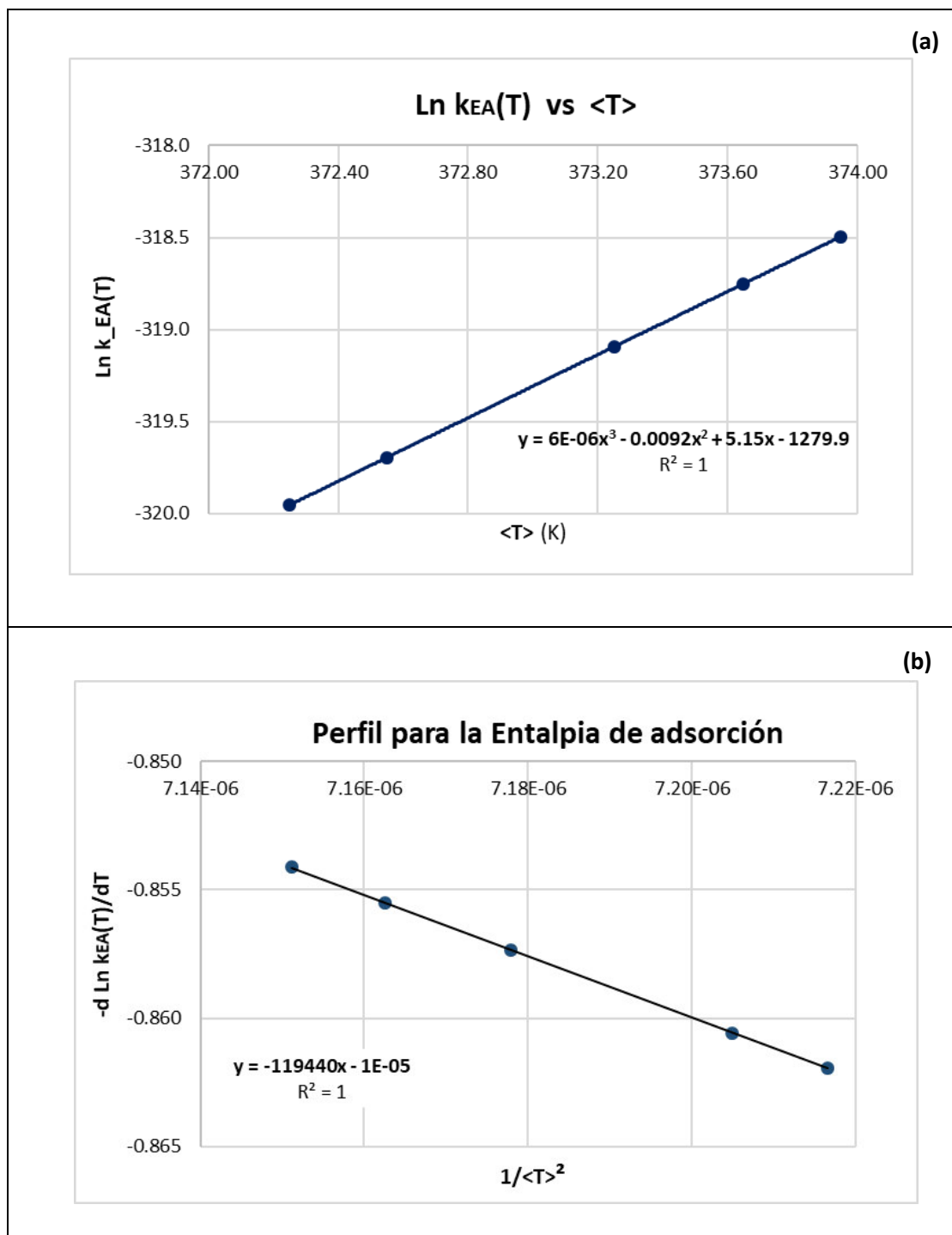
Ref.: elaborado por autor (2017).



**Figura A.18.** Perfil de la constante de velocidad de aislamiento del aceite esencial, en función de la temperatura promedio de la matriz vegetal en el lecho.

Ref.: Elaborado por autor (2017), con datos de la Tabla 4.17.

En la Fig. A.19a se observa una correlación polinómica del  $\ln k(T)$ , a partir del cual puede obtenerse la derivada de dicha función, para aplicar la ecuación de Van't Hoff (Ec. 3.21) y obtener la entalpía de adsorción aparente, ver perfil en Fig. A.19b, del aceite esencial a partir de la matriz vegetal constituida por cáscaras de naranja.



**Figura A.19.** Perfil para evaluar la entalpía de adsorción física aparente, en aislamiento del aceite esencial. Ref.: Elaborado por autor (2016), con datos de la Tabla A.17.

## **A.5 PROCEDIMIENTOS DE LABORATORIO PARA ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO**

El análisis de las propiedades fisicoquímicas de un aceite esencial es necesario, ya que los resultados obtenidos permiten su caracterización, y confrontar con datos de la literatura. En análisis de rutina las determinaciones más usuales son: la densidad, el índice de refracción, la desviación polarimétrica, la solubilidad en alcohol; que junto con las pruebas de espectrometría son suficientes para confirmar la identidad de la mayoría de los aceites esenciales.

### ***A.5.1. Preparación de la muestra de aceites esenciales para análisis***

**Código:** NTP ISO 212:2010

**Título:** ACEITES ESENCIALES. Muestreo.

**Publicado:** 2010/03/25 INDECOPI (ahora supervisa INACAL – Perú)

**Resumen:** Establece las reglas generales para el muestreo de aceites esenciales, a fin de proporcionar al laboratorio cantidades que sean adecuadas para ser manejadas para propósitos de expertos.

**Equipo a utilizar:** Matrices, erlenmeyer, cápsulas para ceniza, estufa, frascos de vidrio oscuro con tapa.

**Reactivo:** Sulfato de magnesio

**Procedimiento:** Llenar un erlenmeyer a 2/3 de su capacidad total, e introducir sulfato de magnesio, recién desecado de la estufa a 180-200 °C, en una cantidad equivalente al 10% del peso de aceite. Agitar vigorosamente cada cierto tiempo, durante 2 horas, luego filtrar.

### ***A.5.2. Determinación de la densidad en aceites esenciales***

**Código:** NTP ISO 279:2011 (revisada el 2016)

**Título:** ACEITES ESENCIALES. Determinación de la densidad relativa a 20 °C. Método de referencia

**Publicado:** 2016/07/22 (Instituto Nacional de la Calidad INACAL – Perú)

**Resumen:** La presente Norma Técnica Peruana especifica el método de referencia para la determinación de la densidad relativa de aceites esenciales a 20 °C.

**NOTA.** - Si es necesario realizar el ensayo a una temperatura diferente como consecuencia de la naturaleza del aceite esencial, se debe mencionar la temperatura en la Norma Técnica apropiada al aceite esencial en cuestión. La corrección promedio en la región de 20 °C es de 0,000 7 a 0,000 8 por grado Celsius.

**Principio del método:** Consiste en la medición de la densidad, utilizando un picnómetro, para de esta forma evitar el innecesario uso de grandes cantidades de aceite.

**Equipo a utilizar:** Balanza analítica, con una precisión de 0.5 mg; baño de agua mantenido a 20°C ( $\pm 0.02$  °C); embudos y sifones para picnómetro, picnómetro de 50, 25 o 10 mL, y termómetro normalizado, dividido en quintos o décimos para determinación de temperatura entre 10 °C y 30°C.

**Procedimiento:**

- La muestra debe prepararse de acuerdo con la NTP ISO 212:2010
- El picnómetro debe lavarse cuidadosamente, escurrirse y enjuagarse con etanol y éter dietílico, se seca en el interior mediante una corriente de aire seco, el exterior se seca con un papel filtro y se inserta el tapón. Se coloca el picnómetro en la balanza, donde se deja durante 30 minutos, luego se pesa (P).
- Llenar el picnómetro con agua destilada, a aproximadamente a 20°C, evitar la presencia de burbujas de aire.
- Se coloca el picnómetro en un baño de agua a 20°C ( $\pm 0.02$  °C) durante 30 minutos. Se comprueba la temperatura del baño de agua por medio del termómetro normalizado y se enrasa con agua destilada hasta la marca. Se inserta el tapón al picnómetro y se seca la parte exterior con una tela seca o un papel de filtro. Se coloca el picnómetro en la balanza, y se deja durante 30 minutos, luego se pesa con el contenido (P<sub>1</sub>).
- Se vacía el picnómetro, se lava con etanol y después con éter dietílico y se seca por medio de una corriente de aire seco. Se llena el picnómetro con el aceite esencial, que debe estar aproximadamente a 20 °C, evitando la presencia de burbujas de aire.
- Se vuelve a colocar el picnómetro en un baño de agua a 20°C ( $\pm 0.02$  °C) durante 30 minutos. Se enrasa con aceite esencial hasta la marca, y se deja durante 30 minutos, luego se pesa con el contenido (P<sub>2</sub>).

**Expresión de resultados:** Considerando las lecturas efectuadas

P = peso, en gramos, del picnómetro vacío.

P<sub>1</sub> = peso, en gramos, del picnómetro lleno con agua destilada a 20°C.

P<sub>2</sub> = peso, en gramos, del picnómetro lleno con aceite esencial a 20°C.

La densidad a 20°C, en gramos por mililitros, se da por la siguiente fórmula:

$$\rho^{20} = 0.99718 \frac{P_2 - P}{P_1 - P}$$



La densidad relativa a 20°C, en gramos por mililitros, se da por la siguiente fórmula:

$$\rho_{20}^{20} = \frac{P_2 - P}{P_1 - P}$$

La densidad relativa a 4°C, en gramos por mililitros, se da por la siguiente fórmula:

$$\rho_4^{20} = 0.99823 \rho_{20}^{20}$$

La precisión de los resultados, para los valores de la densidad calculada, deben expresarse con una precisión de por lo menos 3 cifras decimales.

### **A.5.3 Determinación del Índice de refracción en aceites esenciales**

**Código:** NTP ISO 280:2011 (revisada el 2016)

**Título:** ACEITES ESENCIALES. Determinación del índice de refracción

**Publicado:** 2016/07/22 (Instituto Nacional de la Calidad INACAL – Perú)

**Resumen:** Esta Norma Técnica Peruana especifica un método para la determinación del índice de refracción de aceites esenciales.

**Principio del método:** Consiste en la medición del ángulo de refracción del aceite esencial, ya sea por medida directa o bien por la observación directa del límite de reflexión total manteniéndose la sustancia dentro de las condiciones de isotropismo y transparencia, a una longitud de onda de luz de 589.3 nm, que corresponde a la línea D de sodio.

**Equipo a utilizar:** Refractómetro con rango de lectura de 1.3000 a 1.7000 con precisión  $\pm 0.0002$ , equipado con luz de sodio.

#### **Procedimiento:**

- ✓ La calibración del instrumento debe verificarse efectuando una prueba con una placa de índice de refracción conocido, que generalmente se obtiene al adquirir el refractómetro. La placa se adhiere al prisma superior por medio de un líquido de alto índice de refracción (generalmente bromo-naftaleno) y se efectúa la lectura. Los errores pueden corregirse por medio del tornillo de ajuste.
- ✓ Verificar que la temperatura no difiera en  $\pm 2^\circ\text{C}$  de la temperatura de referencia, si la temperatura difiere más allá de este parámetro, se debe llevar a su temperatura de referencia utilizando un baño de recirculación con agua.
- ✓ Colocar la muestra, utilizar una o dos gotas de muestra filtrada y seca, en el dispositivo del aparato y se dispone a realizar la medición, la lectura se toma cuando la escala del aparato se ha estabilizado. Se toman varias lecturas del índice de refracción en la escala hasta la cuarta cifra decimal.

**Expresión de resultados:** El promedio de las lecturas efectuadas nos da el índice de refracción buscado. En caso de no disponer del baño a temperatura constante, la corrección del índice de refracción por temperatura se hace utilizando la siguiente expresión:

$$n_D(t) = n'_D(t') + a(t' - t)$$

donde:

$n_D$  = Lectura de la temperatura de referencia  $t$

$n'_D$  = Lectura a la temperatura  $t'$

$a = 0.00045$  para aceites esenciales.

#### **A.5.4 Determinación del poder rotatorio en aceites esenciales**

**Código:** NTP 319.076:1974 (Revisada el 2016)

**Título:** ACEITES ESENCIALES. Determinación del poder rotatorio específico y de la desviación polarimétrica. (ESSENTIAL OILS. Determination of specific rotary power and polarimetric derivation)

**Publicado:** 2016/07/22 (Instituto Nacional de la Calidad INACAL – Perú)

**Resumen:** La presente Norma Técnica Peruana establece el método de determinación del poder rotatorio específico y de la desviación polarimétrica de los aceites esenciales. La determinación de la desviación polarimétrica se efectúa generalmente sobre el aceite esencial al natural y la determinación del poder rotatorio específico, sobre el aceite esencial diluido en un solvente.

**Principio del método:** Es la medición de la rotación del plano de polarización de la luz, a una longitud de onda definida, al atravesar un espesor determinado de aceite esencial. La longitud de onda es generalmente aquella que corresponde a la línea D del sodio.

**Equipo a utilizar:** Polarímetro con una precisión de por lo menos igual a  $\pm 2$  minutos ó  $0.03^\circ$ . Fuente luminosa, con mecanismo que permita obtener una luz monocromática de una longitud de onda de  $589.3 \text{ nm} \pm 0.3 \text{ nm}$ . Tubo de observación, de longitud apropiada según la coloración del aceite esencial, por ejemplo:

$L = 100 \text{ mm} \pm 0.05 \text{ mm}$ ; para los aceites de coloración mediana.

$L = 200 \text{ mm} \pm 0.05 \text{ mm}$ ; para los aceites de coloración débil.

$L = 50 \text{ mm} \pm 0.05 \text{ mm}$ ; para los aceites de coloración intensa.

Los tubos de observación deben llevar de preferencia un dispositivo que permita la determinación de la temperatura.

**Procedimiento:**

- La muestra debe prepararse de acuerdo con la NTP ISO 212:2010
- Se enciende el dispositivo de iluminación y se espera hasta obtener una buena luminosidad. Se regula el polarímetro con el tubo de observación vacío.
- **Para aceites esenciales al natural.-** Se llena el tubo de observación con el aceite esencial que previamente debe haberse llevado a una temperatura de  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  ó a otra temperatura especificada. Se debe asegurar que el tubo también esté a la misma temperatura del aceite esencial. Verificar que no haya dentro del tubo ninguna burbuja de aire. Colocar el tubo en el polarímetro y se mide la rotación polarimétrica dextrógiro ó levógiro del aceite esencial. Se efectúan varias mediciones y se aseguran que los resultados de tres muestras no difieran entre ellas en más de 5 minutos. Calcular el promedio de estos tres resultados.
- **Para aceites esenciales en solución.-** Se pesa con una precisión de 0.5 mg la cantidad de aceite esencial a analizar. Se coloca en un matraz aforado y se disuelve en el solvente apropiado, indicado en la norma correspondiente. Se coloca el matraz en un baño termostático de  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se completa a volumen con el solvente y se homogeniza. Luego se procede con lo indicado en procedimiento de aceite natural.

**Expresión de resultados:** La desviación polarimétrica expresada en grados y minutos está dada por la siguiente fórmula:

$$\alpha_D^{20} = \frac{A}{l}$$

El poder rotatorio específico para aceite esencial natural, expresado en grados y minutos, está dado por la fórmula;

$$\langle \alpha_D^{20} \rangle = \frac{A}{l * P}$$

El poder rotatorio específico para aceite esencial en solución, expresado en grados y minutos, está dado por la fórmula;

$$\langle \alpha_D^{20} \rangle = \frac{A * V}{l * P}$$

Siendo:

A = ángulo de rotación observado, expresado en grados;

$l$  = espesor de la capa de aceite esencial, en decímetros.

$P$  = peso del aceite esencial a 20°C, en gramos por mililitro.  $P = 0.99843 \rho_{20}^{20}$

$V$  = volumen de la solución;

Las desviaciones polarimétricas y los poderes rotatorios específicos dextrógiros (+) o levógiros (-) son afectados respectivamente del signo que preceden al valor numérico.

#### **A.5.5 Determinación de la solubilidad de aceites esenciales en alcohol**

**Código:** NTP 319.081: 1974

**Título:** ACEITES ESENCIALES. Determinación de la solubilidad en etanol (ESSENTIAL OILS. Determination of solubility in ethilic alcohol).

**Publicado:** diciembre 1974 ITINTEC (ahora INACAL – Perú)

**Resumen:** La presente Norma Técnica Peruana establece el método de determinación de la solubilidad aceites esenciales en diluciones de etanol.

**Principio del método:** los aceites esenciales son solubles en alcohol etílico absoluto y muchos son solubles en alcohol etílico diluido. Así, es posible determinar el número de volúmenes de alcohol diluido para completar la solubilidad de un volumen de aceite. Por lo general, los aceites más oxigenados son más fácilmente disueltos en alcohol, que los ricos en terpenos. A la temperatura de 20°C se adiciona progresivamente, al aceite esencial, una solución acuosa de etanol de concentración adecuada y conocida y se observa el grado de solubilidad.

**Equipo a utilizar:** Bureta de 25 ml ó 50 ml, graduada al 0,1 ml. Probeta de 25 ml ó 30 ml de capacidad, con tapa esmerilada. Baño de temperatura constante, que pueda ser mantenido a 20 °C ± 0.2 °C. Termómetro calibrado, graduado en quintos a décimos de grados Celsius, que permita la determinación de temperaturas entre 10°C y 30°C.

**Reactivos:** Soluciones diluidas de etanol. Se usa normalmente soluciones de 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 y 95 % (V/V). Para preparar estas soluciones se debe usar el etanol más puro

**Procedimiento:** Para determinar la solubilidad en alcohol, se sigue el siguiente procedimiento

- ✓ Introducir exactamente 1 cc de aceite esencial dentro de una probeta con tapa de 10 cc calibrada a 0.1 cc, y adicionar lentamente pequeñas porciones de alcohol de concentración conocida. Las concentraciones más empleadas son: 50, 60, 70, 80, 90 y 95 % (V/V).
- ✓ Verificar que la solución se encuentre a 20°C.

- ✓ Agitar la probeta después de cada adición.
- ✓ Cuando la solución se disuelva, registrar la concentración y el número de volúmenes que se usaron.
- ✓ Para describir la apariencia de la mezcla se define la siguiente escala
  - Claramente soluble (**CS**)
  - Ligeramente nebuloso (**LN**)
  - Nebuloso (**N**)
  - Ligeramente opaco (**LO**)
  - Opaco (**O**)
  - Ligeramente turbio (**LT**)
  - Turbio (**T**)
  - Oscuro (**Oc**)
- ✓ Continuar la adición hasta completar los 10 cc. Si la solución se torna opaca o turbia apuntar los volúmenes a los cuales ocurrió el evento.

**Expresión de resultados:** Reportar el dato como característica de apariencia en volúmenes de alcohol, de concentración del alcohol y al completar volúmenes de alcohol se torna características de apariencia. Por ejemplo: CS-2.7-60%-8-LO significa completamente soluble en 2.7 cc de alcohol al 60% y al completar 8 cc se torna ligeramente opaco.

Si no se logra la disolución intentar de nuevo con una concentración de alcohol mayor.

La solubilidad del aceite obtenido en cloroformo, éter de petróleo y éter etílico se determina por adición y posterior agitación del aceite con estos solventes.

## A.6. DIAGRAMAS E INFORMACIÓN TÉCNICA COMPLEMENTARIA

### A.5.1. PRINCIPALES DIAGRAMAS TERMODINÁMICOS

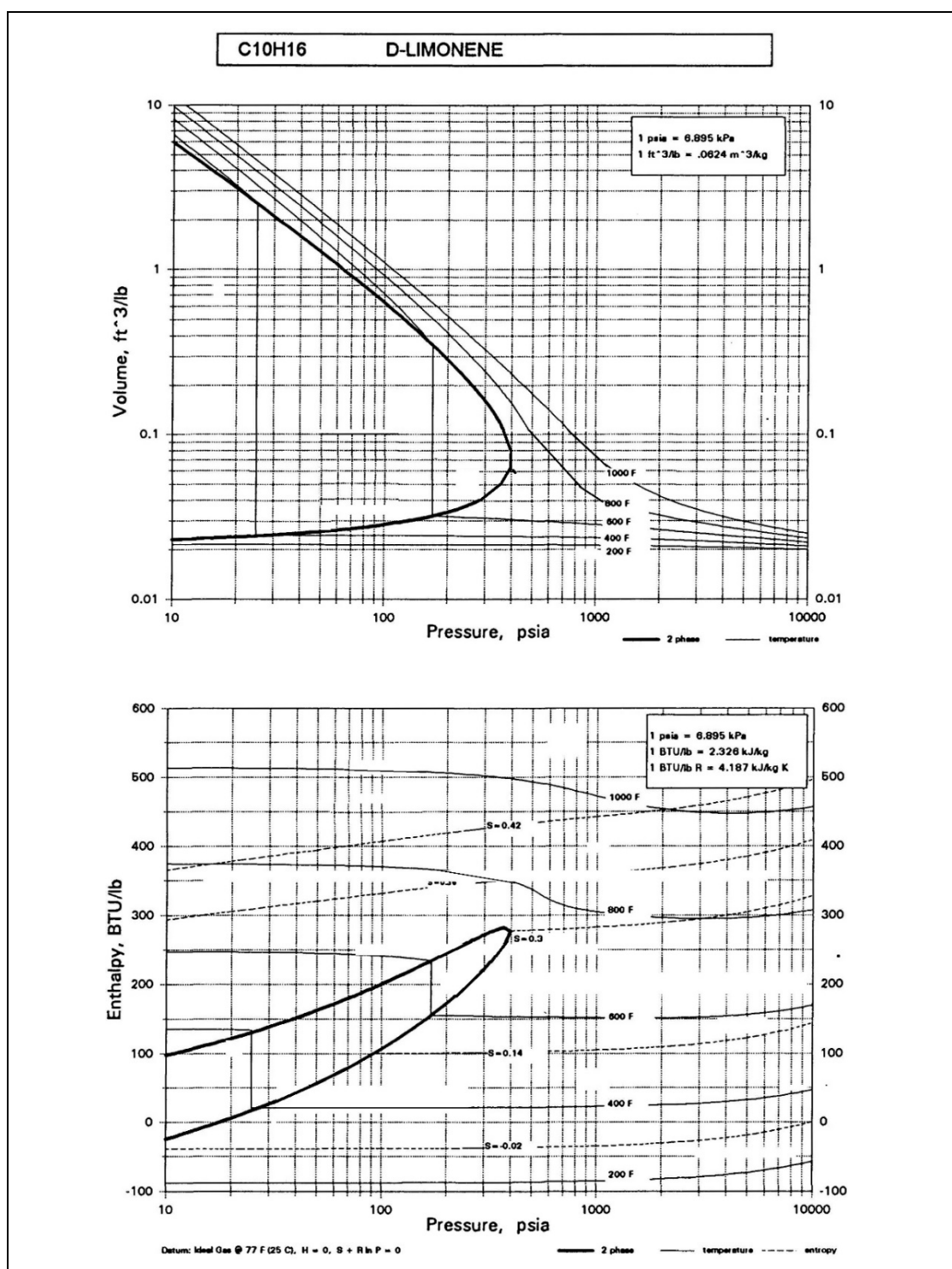
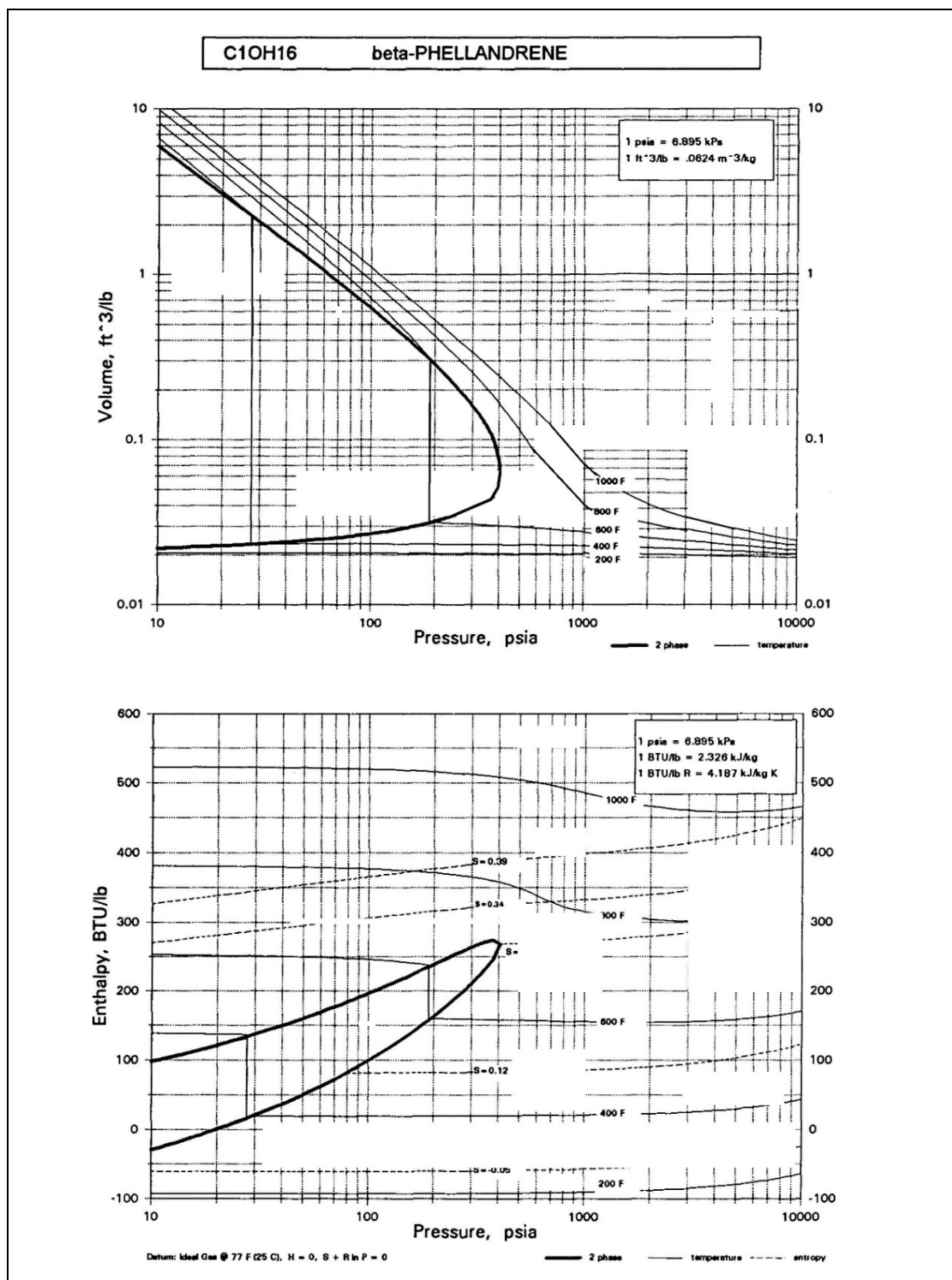


Figura A.20. Diagrama termodinámico del D-Limoneno. Ref.: Yaws C.L. (1996c).



**Figura A.21.** Diagrama termodinámico del b-Felandreno. Ref.: Yaws C.L. (1996c).

## A.6.2. COMPOSICIÓN MÁSCA DE LOS ACEITES ESENCIALES DE CÍTRICOS

**Tabla A.18.** Composición máscica de aceites esenciales de algunos cítricos

COMPONENTS	Sweet Orange	Grape-fruit	Mandarin	Lemon	C.P Lime	Dist. Lime	Bitter Orange	Bergamot
<b>ACIDS</b>								
Citronellic	-	-	0.006	-	-	-	-	-
Decanoic	-	-	0.030	-	-	-	-	-
Dodecanoic	-	-	0.006	-	-	-	-	-
Heptanoic	-	-	0.004	-	-	-	-	-
Nonanoic	-	-	0.010	-	-	-	-	-
Octanoic	-	-	0.040	-	-	0.02	-	-
Undecanoic	-	-	0.003	-	-	-	-	-
<b>ALCOHOLS</b>								
Benzyl alcohol	-	-	0.009	-	-	-	-	-
Borneol	-	-	-	-	-	0.6	-	-
Cis-carveol	-	-	0.01 - 0.04	-	-	-	-	-
Trans-carveol	-	-	0.003 - 0.04	-	-	-	-	-
Citronellol	-	-	0.01 - 0.03	0.5	-	-	0.2 - 1.1	-
Decanol	-	-	0.04	-	-	0.06	-	-
Elemol	-	0.04	-	-	-	-	-	-
Fenchol	-	-	-	-	-	1.2	-	-
Geraniol	-	-	0.01 - 0.04	-	-	-	-	-
Heptanol	-	-	0.02	-	-	-	-	-
Isopulegol	-	-	0.01 - 0.05	-	-	-	0.3 - 0.4	-
Linalool	0.3 - 5.3	0.3 - 0.4	0.03 - 6.1	0.08 - 0.3	0.09 - 0.2	0.1	0.5 - 1.0	16 - 41
Nerol	-	-	0.05	-	-	-	0.1 - 0.3	-
1-nonanol	0.1	-	0.1	-	0.1	0.01	-	-
Octanol	-	0.8	0.09	-	-	0.01	-	-
Sabinene hydrate	-	-	0.2	-	-	-	-	-
Terpinen-1-ol	-	-	-	-	-	0.7	-	-
Terpinen-4-ol	0.06 - 0.2	0.08	0.06 - 0.3	0.01 - 0.4	-	1.6	0.3 - 0.4	-
a-terpineol	0.1 - 0.5	0.2	0.03 - 1.1	0.2 - 0.5	0.3 - 1.05	5.9	0.2 - 0.3	0.2 - 4.0
b-terpineol	-	-	0.4	-	-	0.7	-	-
Tetra hydrogeraniol	-	-	-	0.1	-	-	-	-
thymol	-	-	0.04-0.2	-	-	-	-	-
a,a,p-trimethylbenzyl alcohol	-	-	0.03	-	-	0.6	-	-
<b>ALDEHYDES</b>								
Citral	0.05 - 0.2	0.05-0.06	-	2 - 13.2	3.1 - 5.3	0.3	-	-
Citronellal	0.1	0.14	0.1 - 0.2	0.03 - 0.2	1.4	-	0.2 - 0.4	-
Decanal	0.1 - 0.7	0.3 - 0.6	0.04 - 0.9	0.06 - 0.2	0.1	0.09	-	-
Dodecanal	0.05 - 0.2	0.1 - 0.2	0.006 - 0.15	0.1	-	0.006	-	-
Furfural	-	-	-	-	-	0.005	-	-
Geranial	0.06 - 0.2	0.1 - 0.2	0.06 - 0.3	0.6 - 2.3	5.1 - 6.8	0.1	-	-
<b>COMPONENTS</b>								
Heptanal	0.03 - 0.05	0.05 - 0.06	-	0.04	-	-	-	-
Hexanal	0.006 - 0.02	-	-	-	-	-	-	-



Neral	0.01 - 0.2	0.03	0.06	0.4-1.3	0.4 - 4.6	-	-	-
Nonanal	0.06 - 0.2	0.04 - 0.1	0.03	0.09 - 0.3	0.2	-	0.1 - 0.4	-
Octanal	0.2 - 2.8	0.3 - 0.7	0.04 - 0.3	0.1 - 0.15	0.8	0.03	1.4 - 2.2	-
Perillaldehyde	0.02	0.2	0.003 - 0.1	-	-	-	-	-
a-sinensal	0.03	-	0.2	-	-	-	-	-
b-sinensal	0.06 - 0.09	-	-	-	-	-	-	-
Tetradecanal	0.05 - 0.09	0.1	0.05	-	-	-	-	-
Undecanal	0.1 - 0.2	-	-	-	-	-	-	-
<b>ESTERS</b>								
Citronellyl acetate	-	-	0.04 - 0.1	0.04 - 0.2	-	-	0.2 - 0.6	-
Citronellyl formate	-	-	-	-	-	-	0.1 - 1.1	-
Decyl acetate	-	0.15	0.002 - 0.003	0.05	0.1	-	-	-
Geranyl acetate	-	-	0.003 - 0.1	0.1 - 1.0	0.55 - 3.1	0.3	-	0.6
Geranyl formate	-	-	-	-	-	-	0.3 - 0.6	-
Linalyl acetate	-	-	-	-	-	-	0.3 - 1.0	11.4 - 44
1,8pmenthadiene-9yl acetate	-	-	0.003	-	-	-	-	-
1-p-menthen-9-yl acetate	-	-	-	-	-	-	-	-
Neryl acetate	0.1	0.2	0.06 - 0.1	0.1 - 0.4	2.5 - 3.1	0.01	-	-
Neryl formate	0.1	-	-	-	0.2	-	-	-
Octyl acetate	0.1	0.1	0.02 - 0.04	0.04	-	-	-	-
Perillyl acetate	-	-	0.008 - 0.1	-	-	-	-	-
Terpinyl acetate	-	-	0.002 - 0.05	-	-	-	-	-
<b>HYDROCARBONS</b>								
a-bergamotene	0.06	-	-	0.4	2.5	0.5	-	-
b-bisabolene	-	-	-	0.14-1.4	2.5-4	0.9	-	-
g-cadinene	-	-	0.02	-	-	-	-	-
D-cadinene	0.1	0.1	0.2	-	-	-	-	-
Camphene	-	0.2	0.01 - 0.4	0.2 - 0.5	0.5	0.8	0.4 - 0.9	-
D-carene	-	-	0.004 - 0.06	-	-	-	-	0.02 - 0.1
Caryophyllene	-	0.3	0.02 - 0.09	0.3	2.5	0.3	-	-
a-copaene	-	0.06	0.008 - 0.2	-	-	-	-	-
b-copaene	-	0.01	-	-	-	-	-	-
b-cubebene	0.1	-	-	-	-	-	-	-
p-cymene	0.2	0.4	0.2-8.2	0.6-1.1	0.5-1.9	11.6	-	-
a-p-dimethylstyrene	-	-	-	-	-	0.5	-	-
b-elemene	0.05	0.06	0.07 - 0.8	-	-	-	-	-
g-elemene	-	-	0.2	-	-	-	-	-
D-elemene	-	-	0.06 - 0.1	-	-	-	-	-
Farnesene	0.02 - 0.07	-	-	-	-	-	-	-
a+b-humulene	-	-	0.05	0.2	-	-	-	-
<b>COMPONENTS</b>								
	<b>Sweet Orange</b>	<b>Grape-fruit</b>	<b>Mandarin</b>	<b>Lemon</b>	<b>C.P Lime</b>	<b>Dist. Lime</b>	<b>Bitter Orange</b>	<b>Bergamot</b>
Limonene	83 - 97	86 - 95	65 - 94	54 - 80	47 - 64	60	74 - 86	25 - 32
Longifolene	-	-	0.01	-	-	-	-	-
Myrcene	0.9 - 2.1	1.4 - 2.1	1.2 - 7.6	0.9 - 12.7	0.7 - 10.3	0.8	-	-
Nonane	-	-	-	-	-	0.06	-	-
Ocimene	-	0.4	0.08	-	-	-	-	-
a-phellandrene	-	0.8	0.03-0.3	0.2	0.2	-	-	-

b-phellandrene	-	0.7	0.4-0.5	0.8	0.9	-	-	-
a-pinene	0.1-0.6	0.2-1.6	0.3-2.5	0.4-5	1.2-2.4	0.8	-	0.8-2
b-pinene	-	-	0.9-2.1	2.2-13.9	10.1-11.9	0.9	0.9-5.5	4.1
Sabinene	0.1-0.6	0.7	0.4-2.1	0.5-1.5	1.6	-	-	4.1-4.2
a-selinene	-	-	0.02	-	-	-	-	-
g-selinene	-	-	0.008	-	-	-	-	-
Sesquictronellene	-	-	-	-	-	0.2	-	-
b-sesquiphellandrene	-	-	0.2	-	-	-	-	-
a-terpinene	-	0.1	0.1 - 0.4	0.7	0.8	-	-	-
g-terpinene	0.1	0.5 - 0.8	2.1 - 17.3	2.9 - 14	7.3 - 21.7	0.6	-	4.7 – 5.5
Terpinolene	0.1	-	0.2 – 1.1	0.6 – 0.9	0.6 – 1.2	0.8	-	-
a-thujene	-	-	0.5	-	0.4	-	-	-
Toluene	-	-	-	-	-	0.002	-	-
Tridecane	-	-	-	-	-	0.02	-	-
Undecane	-	-	-	-	-	0.03	-	-
Valencene	0.1-0.2	-	-	-	-	-	-	-
<b>KETONES</b>								
Carvone	0.02-0.1	-	0.005-0.03	0.04	-	-	-	-
Methylheptenone	-	-	-	0.06	-	0.006	-	-
Nootkatone	0.01	0.3 – 0.8	0.01	0.01	0.01	-	0.01	-
<b>MISCELLANEOUS</b>								
1,4-cineole	-	-	-	-	-	1.8	-	-
1,8-cineole	-	-	0.002	-	-	0.7	0.8 - 8.1	-
Dimethyl anthranilate	-	-	0.9	-	-	-	-	-
2,2-dimethyl-5-(1-methyl-1-propenyl)-tetrahydrofuran	-	-	-	-	-	-	-	-
Cis-linalool oxide	-	0.03	-	-	-	-	-	-
Trans-linalool oxide	-	0.03	-	-	-	-	-	-
Pinol	-	-	-	-	-	0.02	-	-
Thymol methyl ether	-	-	0.1	-	-	-	-	-
a,a-p-trimethylbenzyl alcohol methyl ether	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6,6-trimethyl-2-vinyltetrahydropyran	-	-	-	-	-	0.16	-	-
<b>Nonvolatiles</b>	1-4.1	1.37-9.5	3.5-4.7	0.47-2.2	6.7-7.5	-	0.23	-

Ref.: adaptado de Arce A. y Soto A., (2008)